

논문 2002-11-1-06

## 조성비에 따른 $\text{Pb}[(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Ti}]\text{NbO}_3$ 박막의 강유전 특성

최우창\*, 최혁환\*\*, 이명교\*\*, 권태하\*\*

### Ferroelectric Properties of $\text{Pb}[(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Ti}]\text{NbO}_3$ Thin Films with Various Composition Ratio

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

#### 요 약

강유전 물질인  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Ti}_x]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (PNZST) 박막을 10 mole%의 과잉 PbO가 첨가된 타겟을 이용하여  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다. Ti의 조성비를 변화시키면서 증착된 박막에 대하여 그 결정성과 전기적 특성을 조사하였다. 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도에서 증착한 후, 650 °C, 공기중에서 10초동안 급속 열처리된 박막이 가장 우수한 페로브스카이트상으로 결정화되었다. 또한, Ti의 조성비가 10 mole%를 가지는 PNZST이 가장 우수한 결정성과 강유전 특성을 나타내었다. 이러한 박막으로 제작된 PNZST 커페시터는 약 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 잔류분극과 약 50 kV/cm 정도의 항전계를 나타내었으며,  $2.2 \times 10^9$ 의 스위칭 후에도 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었다.

#### Abstract

Ferroelectric  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Ti}_x]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (PNZST) thin films were deposited by a RF magnetron sputtering on  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ (LSCO)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using a PNZST target with excess PbO of 10 mole%. The crystallinity and electrical properties of the thin films with various composition ratio were investigated. The thin films deposited at the substrate temperature of 500 °C and the power of 80 W were crystallized to a perovskite phase after rapid thermal annealing(RTA) at 650 °C for 10 seconds in air. A PNZST thin films with Ti of 10 mole% showed the good crystallinity and ferroelectric properties. The remanent polarization and coercive field of the PNZST capacitor were about 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 50 kV/cm, respectively. The reduction of the polarization after  $2.2 \times 10^9$  switching cycles was less than 10 %.

#### I. 서 론

최근들어 고집적 DRAM이나 FRAM에 이용하기 위하여  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ ) $\text{TiO}_3$ (BST),  $\text{SrTiO}_3$ (STO),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 등의 강유전 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[1-4]</sup>. 이러한 강유전 물질들 중에서 불휘발성 기억소자에 가장 적합한 물질은 큰 잔류분

극과 낮은 항전계를 가지고, 비교적 낮은 온도에서 공정이 가능한 PZT계 산화물이라고 알려져 있다<sup>[1,5-7]</sup>. PZT는 큐리온도가 비교적 높을 뿐만 아니라, 조성비에 따라서 큰 잔류분극과 낮은 항전계를 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 PZT계 산화물은 다른 강유전 재료에 비해 유전상수는 매우 우수하나, 박막증착 또는 열처리 과정에서 수반되는 Pb의 휘발로 조성이 불균일하고, 산소 결핍 및 과잉 금속에 의해 캐리어가 발생하여, 기판과의 계면반응으로 인한 누설전류가 발생되는 단점이 있다<sup>[5-8]</sup>. 이런 문제점을 해결하기 위해  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 나  $\text{SrBi}_2\text{NbO}_9$  등의 산화물을 이용한 적층구조 형태의 강유전 박막을 적용하거나,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO),  $\text{RuO}_2$ ,

\* 한라레벨 주식회사 (Hanla Level Co., Ltd.)

\*\* 부경대학교 전자공학과 (Department of Electronic Engineering, PuKyong National University)

&lt;접수일자 : 2001년 6월 5일&gt;

$\text{IrO}_2$  등과 같은 전도성 산화물 전극을 이용하고 있다<sup>[1-3]</sup>. 그러나, 이와 같은 박막들로 제작된 소자들은 잔류 분극량( $P_r$ )이 감소하고 항전계( $E_c$ )가 증가하는 특성을 나타내었고, 산화물 전극을 이용할 경우, 전극의 전도도가 감소하였다.

이에 비해, PZT에 어떤 특정한 원소를 도핑할 경우, 90°의 도메인 변화를 하는 강유전 재료와 달리 180°의 도메인 변화를 하는 반강유전 물질이 된다. 180°의 도메인 변화를 하는 물질은 90°의 도메인 변화를 하는 물질보다 전계에 따른 내부 스트레스가 작기 때문에 우수한 피로 특성을 나타낸다<sup>[5]</sup>. 또한, 이러한 물질은 항전계가 낮아서 용이한 분극 반전을 할 수 있으며, 적당한 원소의 도핑에 의해서 강유전 특성을 가진다고 알려져 있다<sup>[5]</sup>.

본 연구에서는 박막의 결정성과 전기적 특성을 향상시키기 위해 기존의 PZT 물질에 Sn과 Nb 등의 불순물을 첨가하여, Ti의 비율을 변화시켜 가면서 PNZST 박막을 제작하였다. 또한 강유전 박막과 전극사이의 계면충을 억제하기 위하여 LSCO/Pt/Ti 전극 상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 PNZST 박막을 증착한 후, 급속 열처리하였다. 제작된 PNZST 박막의 결정구조와 PNZST 커패시터의 전기적 특성을 조사하여 강유전 메모리로의 적합성을 검토하였다.

## II. 실험

PNZST 커패시터를 제작하기 위한 기판은 습식산화법으로 600 nm 두께의  $\text{SiO}_2$ 를 성장시킨 (100) 방향의 p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. 그런 다음 LSCO/Pt/Ti 전극은  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다<sup>[10]</sup>. 150 nm 두께의 Pt 박막은 하부 전극으로 이용되었고, 20 nm 두께의 Ti 박막은 Pt의 부착층으로 사용되었다. Pb가 기판으로 확산되는 것을 방지하기 위한 100 nm 두께의 LSCO 박막은 직경 2인치의 LSCO 타겟을 이용하여 400 °C의 기판온도, 50 W의 RF 전력,  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 5:5$ 의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었고, 결정성을 향상시키면서 비저항을 낮추기 위해 700 °C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리하였다<sup>[10]</sup>.

PNZST 박막은 Ti의 조성비를 변화시켜가면서, 10 mole%의  $\text{PbO}$ 가 과잉 첨가된 타겟을

이용하여 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도,  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 18:1$ 의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 300 nm의 두께로 증착하였고, 박막의 결정성을 향상시켜 우수한 페로브스카이트 구조를 얻기 위해서 급속 열처리하였다<sup>[11]</sup>. PNZST 박막의 증착 및 열처리 조건은 표 1에 나타내었다. 그런 다음  $0.25 \text{ mm}^2$ 의 면적을 가지는 Pt 상부전극을 PNZST 박막 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하여 PNZST 커패시터를 제작하였다.

박막의 두께는 surface profiler로 측정하였고, PNZST 박막의 결정성과 배향성을 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였으며, 박막의 조성비를 조사하기 위해서 EDX(energy dispersive x-ray analysis)분석을 하였다. 유전율과 유전손실은 impedance analyzer로 측정하였고, 이력특성(P-E 곡선)은 ferroelectric tester로 조사하였다.

표 1. PNZST 박막의 스퍼터링 및 열처리 조건.  
Table 1. Sputtering and annealing conditions of the PNZST thin films.

## Sputtering Conditions

target	$\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-x}\text{Ti}_x]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$
	with 10 mole% excess
	$\text{PbO}(x = 0.05, 0.1, 0.15)$
RF power	80 W
gas ratio	$\text{Ar} : \text{O}_2 = 9 : 0.5$
base pressure	$1 \times 10^{-6}$ Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	500 °C
thickness	300 nm

## Annealing Conditions

ambient	air
temperature	650 °C
time	10 seconds

## III. 결과 및 검토

### 1. PNZST 박막의 구조적 특성

PZT계 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착할 경우, 그 결정성은 RF power, 기판온도, 전극 재료, 박막의 두께, 열처리 조건에 따라 크게 좌우된다<sup>[6]</sup>. 본 실험에서 각각의 PNZST 박막은 80 W의 RF 전력,  $\text{Ar}:\text{O}_2 =$

9:0.5의 중착분위기, 500 °C의 기판온도에서 중착한 후, 650 °C, 공기중에서 10초 동안 금속 열처리하였다<sup>[10-11]</sup>. PNZST 박막의 열처리는 초당 50 °C로 정해진 온도까지 상승시켰으며, 정해진 시간동안 유지한 후, 실온까지 자연냉각하였다. 그림 1은 Ti의 조성비를 각각 5, 10, 15 mole%로 하여 중착하고, 열처리를 하지 않은 PNZST 박막의 X선 회절곡선이다.

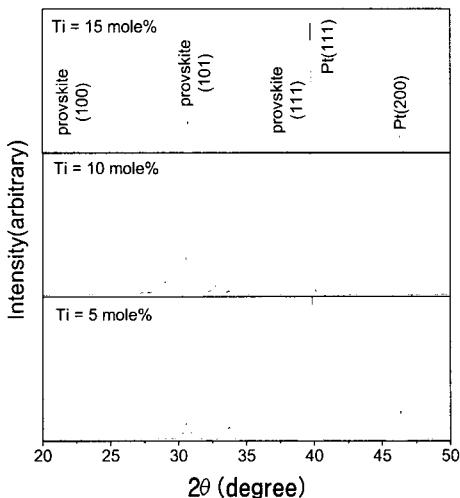


그림 1. 열처리를 하지 않은 PNZST 박막의 X-선 회절곡선.

Fig. 1. XRD patterns of as-deposited PNZST thin films.

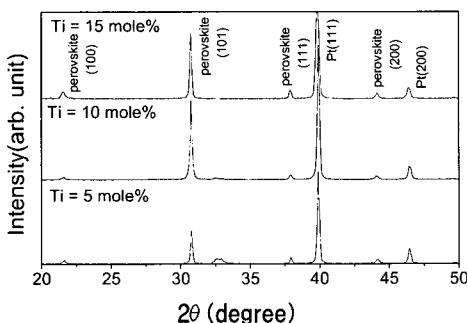


그림 2. 금속 열처리후의 PNZST 박막의 X-선 회절곡선.

Fig. 2. XRD patterns of the PNZST thin films annealed by RTA.

그림 1에서와 같이, 모든 경우에서 (101) 방향의 PNZST 페로브스카이트 상의 강도는 Pt를 제외한 다른 피크의 강도보다 상대적으로 매우

높았다. 이는 벌크상태의 PNZST 세라믹에서의 경향과 유사하였다<sup>[12]</sup>. 그럼 2는 Ti의 조성비를 각각 5, 10, 15 mole%로 하여 중착한 후, 금속 열처리한 PNZST 박막의 X선 회절곡선이다. 그림 2에서와 같이 금속 열처리 후, (101) 피크의 회절강도는 증가하였고, Ti를 10 mole% 첨가하였을 때, 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 이 결과는 열처리 과정이 pyrochlore 상의 결정화는 억제하고, (101) 방향의 페로브스카이트 상의 결정화를 촉진시킨다는 것을 보여준다.

## 2. PNZST 커패시터의 전기적 특성

그림 3은 Ti의 조성비를 변화시키면서 중착하고 열처리한 PNZST 박막으로 제작된 PNZST 커패시터에 대해 상온에서 주파수에 따른 유전상수값을 나타낸 것이다. 여기서 박막의 두께는 300 nm였고, 커패시터의 면적은 0.25  $\mu\text{m}^2$ 였다. 측정에 이용된 램프전압의 크기는 10 mV였다. 그림 3에서와 같이 Ti를 5, 10, 15 mole% 첨가하였을 때, 1 kHz의 주파수에서 유전상수는 각각 592, 861, 718을 나타내었다. Ti를 10 mole% 첨가한 박막이 가장 큰 유전상수값을 보였는데, 이는 Ti가 10 mole% 첨가된 조성비에서 가장 우수한 결정구조를 나타내었기 때문이라고 생각된다. 또한, 주파수가 증가함에 따라 유전상수값이 감소하는 이유는 주파수 분산효과에 의한 것으로 전극과 입계에 관련된 누설 저항에 기인하는 것으로 알려져 있다<sup>[9]</sup>.

그림 4는 Ti의 조성비를 변화시키면서 중착한 PNZST 박막을 이용한 커패시터의 이력 특성을 비교한 것이다. 이 측정에서 이용된 램프전압은 1 kHz의 주파수를 가지는 8 V였다. 그림 4에서와 같이 Ti의 조성비에 따라서 칸류분극( $P_r$ )과 항전계( $E_c$ )값이 크게 변함을 알 수 있고, Ti의 조성비가 10 mole%일 때, PNZST 커패시터의 칸류분극은 약 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계값은 약 50 kV/cm으로 가장 우수하였다. 이 결과는 줄겔 법으로 제작된 PNZST 박막보다 우수한 값을 보였고<sup>[5]</sup>, 다른 PZT계 박막보다 더 낮은 항전계 값을 가졌다<sup>[7]</sup>. 제작된 커패시터의 두께가 비교적 얇음에도 불구하고, 비교적 낮은 항전계 값을 나타내는 이유는 PZT 물질에 Nb, Sn을 도핑함으로써, 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하의 감소 때문이라고 생각된다<sup>[7]</sup>. 일반적으로 박막 내에서 입자의 크기가 작을수록

잔류 분극을 감소시키고, 항전계를 증가시킨다고 알려져 있다<sup>[8,13]</sup>. 또한, 박막의 두께가 얇아질수록 항전계가 증가하는 것은 박막내에 존재하는 내부 전계와 밀접한 관계가 있으며, PZT 벌크 세라믹에서도 이와 유사한 특성이 관찰된다<sup>[13]</sup>. 이는 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간 전하층의 영향이라고 알려져 있다<sup>[8]</sup>.

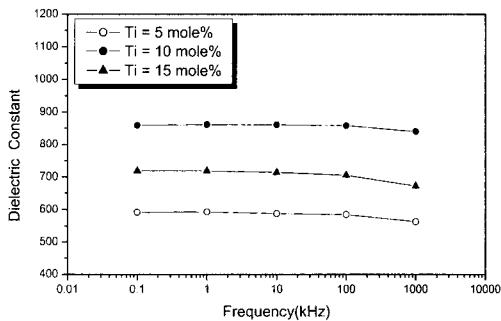


그림 3. 조성비의 변화에 따른 PNZST 커패시터의 유전특성.

Fig. 3. Dielectric constant of the PNZST thin films with various composition ratio.

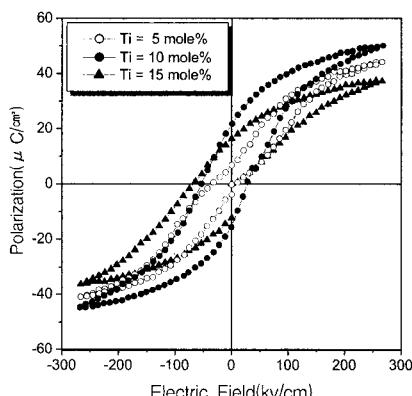


그림 4. 조성비의 변화에 따른 PNZST 커패시터의 이력특성.

Fig. 4. P-E hysteresis loop of the PNZST thin films with various composition ratio.

그림 5는 제작된 PNZST 커패시터의 피로특성을 나타낸 것이다. 피로특성을 조사하기 위해 사용된 펄스의 크기는 300 kV/cm이었다. Ti의 조성비를 10 mole%로 하였을 경우,  $2.2 \times 10^9$ 의 스위칭후에도 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었다. 이러한 결과는 PZT계 커패시터의 하부전극으로 LSCO를 이용하고, 적절한 스퍼터링 조

건과 급속열처리에 의하여 피로 현상이 항상될 수 있다는 것을 보여준다.

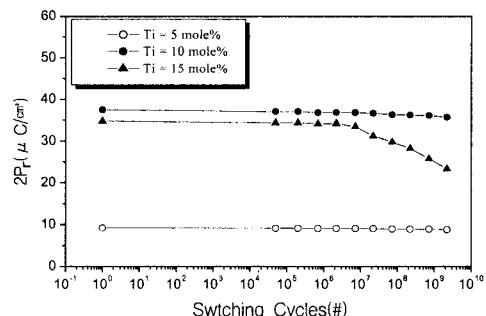


그림 5. 조성비의 따른 PNZST 커패시터 피로 특성.

Fig. 5. Fatigue characteristics of the PNZST thin films with various conditions.

#### IV. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속열처리된 PNZST 강유전 박막은 완전한 페로브스카이트 상으로 결정화되었다. Ti의 조성비가 10 mole%인 타겟을 이용하여, 아르곤과 산소의 비율이 18 : 1인 분위기, 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF 전력에서 증착한 후, 650 °C의 온도에서 10초간 급속열처리한 PNZST 박막의 결정성과 전기적 특성이 가장 우수하였다. 이와 같은 조건에서 증착되고, 열처리된 PNZST 박막을 이용한 커패시터는 약 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극 값과 약 50 kV/cm의 항전계 값을 나타내었다. 또한,  $2.2 \times 10^9$ 의 스위칭 후에도 잔류분극 값의 감소는 10 % 미만이었다.

\* 이 논문은 2001년 부경대학교 대학원 박사과정 연구지원비에 의하여 연구되었음.

#### 참고 문헌

- S. M. Yoon, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Electrical Properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  Thin Film Capacitors Formed on MgO Substrates Using the Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37

- Part 2, no. 8A, pp. L936-L938, 1998.
- [2] J. W. Jang, W. J. Cho, T. S. Hahn, S. S. Choi and S. J. Chung, "The investigations of dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  thin films on polycrystalline Pt substrates by RF magnetron sputtering," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 433, pp. 51-56, 1996.
- [3] Y. T. Kim and D. S. Shin, "Memory window of Pt/ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structure for metal ferroelectric insulator semiconductor field effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 24, pp. 3507-3509, 1997.
- [4] H. M. Tsai, P. Lin and T. Y. Tseng, " $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9+x}$  ferroelectric thin films prepared by two-target off-axis radio frequency magnetron sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 14, pp. 1787-1789, 1998.
- [5] J. H. Jang and K. H. Yoon, "Electric Fatigue in Antiferroelectric and Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{An}, \text{Ti})\text{NbO}_3$  Thin Films Prepared by Sol-Gel Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37 Part 1, no. 9B, pp. 5162-5165, 1998.
- [6] W. Wang, T. Fujii, T. Karaki and M. Adachi, "Preparation and Electrical Properties of Rhombohedral  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38 Part 1, no. 9B, pp. 6807-6811, 1999.
- [7] D. X. Lu, Y. B. Pun, E. M. W. Wong, P. S. Chung and Z. Y. Lee, "RF Sputtered PLZT Thin Film on Pt/Ti Electrode," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 44, no. 3, pp. 675-680, 1997.
- [8] M. Kell, R. Eusemann and R. Waser, "Processing and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $x=0.2 \sim 0.75$ ) films : comparison of metallo-organic deposition and sol-gel processes," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 1566-1576, 1992.
- [9] R. Ramesh, *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*, Kluwer Academic Publishers, p. 145, 1997.
- [10] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "RF 마그네트론 스팍터링 방법으로 제작된  $\text{Pb}[(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Ti}]\text{NbO}_3$  박막의 강유전 특성," *대한전자공학회 추계학술대회 논문집*, 제22권 제2호, 199-202, 1999.
- [11] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "열처리에 따른  $\text{Pb}[(\text{Zr}, \text{Sn})\text{Ti}]\text{NbO}_3$  박막의 강유전 특성," *대한전자공학회 하계학술대회 논문집*, 제23권 제1호 반도체 그룹, 24-27, 2000.
- [12] 오기영, "FRAM의 현황과 새로운 재료의 제안", *요업기술*, 제11권 3호, 171-182, 1996.
- [13] E. S. Ramakrishnan and W. Y. Howng, "Ferroelectric lead zirconate titanate thin films by radio frequency magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A. Vac. Surf. Films*, vol. 10, pp. 69-74, 1992.

---

著 者 紹 介

---

**최 우 창**

1997. 2. 부경대학교 전자공학과 공학사.  
 1999. 2. 부경대학교 대학원 전자공학과 공학석사.  
 2001. 8. 부경대학교 대학원 전자공학과 박사과정  
 수료.  
 2001. 8.~현재 : 한라레벨(주) 부설연구소 연구원.  
 주관심 분야 : ferroelectric memory, sensor,  
 sensor system, MEMS

**최 혁 환**

1979. 02. 경북대학교 전자공학과 공학사.  
 1982. 11. ~ 1988. 8. MBC 문화방송사.  
 1990. 12. Arizona state University 공학석사.  
 1993. 05. Arizona state University 공학박사.  
 1994. 03. ~ 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신  
 신공학부 부교수  
 주관심 분야 : RF IC DESIGN, 센서, 아날로그  
 IC DESIGN

**이 명 교**

1963. 02. 경북대학교 물리학과 이학사  
 1981. 02. 동아대학교 전자공학과 공학석사  
 1987. 02. 동아대학교 전자공학과 공학박사  
 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 교수  
 주관심 분야 : 전자공학, 전자재료, 전자물성

**권 태 하**

1975. 08. 경북대학교 전자공학과 공학사.  
 1990. 02. 경북대학교 전자공학과 공학석사.  
 1993. 05. 경북대학교 전자공학과 공학박사.  
 1982. 03. ~ 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신  
 신공학부 교수  
 주관심 분야 : 적외선 센서 제작 분야, 유전체 비  
 휘발성 메모리 제작 분야, 박막형  
 초전도체 제작 분야, 태양전지 제  
 작 분야, RF IC DESIGN