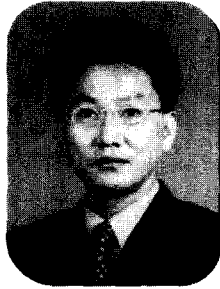


이종층 구조를 갖는 PZT 강유전 박막의 구조적 특성



· 이성갑 ·
서남대
전기전자멀티미디어공학부 교수



· 이영희 ·
광운대
반도체 및 신소재공학과 교수

1. 서론

최근 반도체 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자 회로 및 부품에 대한 미세화, 고집적화 및 고속화에 대한 요구가 급속히 증가하고 있으며, 이러한 시대적 기술환경의 변화에 따라 전자부품에 있어서도 보다 우수한 전기적, 구조적 특성을 갖는 박막소자에 대한 연구 개발이 이루어지게 되었다. 특히 멀티미디어 사회 구현을 위한 전략 디바이스로서 강유전체 박막을 이용한 비휘발성 반도체 기억소자의 중요성이 급속히 부각되어지고 있으며, 이에 대한 많은 연구, 개발이 이루어지고 있다.

현재까지 실용화되고 있는 FRAM은 소용량 EEPROM과 전지구동 SRAM의 치환용으로 프리셋 메모리와 전자기, 팩시밀리, 복사기 등의 백업 메모리 등 EEPROM의 대체 메모리로 활용되고 있다. 현재 제품화된 FRAM의 구조는 DRAM 커패시터 부분을 강유전체 박막으로 대체시킨 2T/2C 구조 또는 1T/1C 구조의 destructive read out(DRO) 방식의 FRAM들이다. 정보감지가 가장 쉬우며 기존의 반도체 기술을 활용한다는 장점 때문에 가장 먼저 상품화된 2T/2C 구조의 FRAM은 집적도 측면에서 유리한 1T/1C형으로 주류가 바뀌어 가고 있다. 그러나 이

러한 구조로도 집적도에는 한계가 있고, 정보를 읽은 뒤 커패시터에 저장된 전하가 소실되어 재충전(refresh)해 주어야 하는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 구조로는 non-destructive read out(NDRO) 방식인 단일 트랜지스터형으로서 고집적화에 적합하여 장래의 비휘발성 메모리로서 주목을 받고 있으며, 이상적인 메모리로서 실현 가능한 유일한 소자로 인식되고 있다.

이러한 특성 때문에 고유전율 강유전체 재료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 강유전체 재료를 반도체 기억소자로 이용할 경우에는 재료적인 면과 반도체 제조공정상의 관점에서 해결해야 할 같은 몇 가지의 문제점이 있으며, 본 글에서는 재료적인 면에 대해서만 언급하고자 한다. 비휘발성 기억소자는 강유전체 재료의 이력특성을 이용하여 정보를 저장하기 때문에 박막의 유전율이 기억소자의 집적도를, 분극반전에 의한 박막의 피로특성이 소자의 수명을 결정하며, 이러한 조건에 의해 비유전율이 높은 절연재료의 개발이 관심의 초점으로 대두되고 있다. 현재 고유전율 박막재료 중에서 가장 널리 연구되고 있는 물질이 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)이다. PZT는 nonvolatile semiconductor memory, optical modulator 및 high frequency surface acoustic wave(SAW) 소자 등에

활용이 가능한 재료이며, 많은 연구자들에 의해 활발하게 연구되고 있지만, 아직 DRAM 및 FRAM에 적용시킬 수 있을 정도의 박막특성을 확보하지 못한 실정이다[1-4]. 따라서 본 글에서는 PZT 박막을 DRAM 및 FRAM 소자에 응용하기 위한 하나의 대안으로서 이종층(heterolayered) 구조의 PZT 박막을 제안하며, 각 계면에서의 구조적 특성에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. PZT 이종층 박막의 제작

2.1 PZT 기본 용액의 제조

본 글에서는 Budd 등[5]이 제시한 솔-젤법을 이용하여 PZT 박막을 제작하고자 한다. 출발원료로는 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$ 를 사용하며, 용매로는 2-methoxyethanol(2-MOE)을 사용한다. 먼저 각 원료물질을 시편의 조성식 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_{11}$ 에 따라 평량하며, 과잉 Pb가 이차상의 형성을 억제한다는 보고에 따라 10mol%의 과잉 Pb-아세테이트를 첨가한다. Pb-아세테이트를 2-MOE가 들어 있는 플라스크에 넣고 90°C 에서 용해시킨다. Pb-아세테이트에 있는 H_2O 기를 제거하기 위해 115°C 까지 가열한 후, Ti와 Zr이 섞여 있는 용액을 혼합하여 상온으로 냉각시킨다. 용액을 수화시키기 위해 2mol의 질산과 용액 안정화제로 acetylacetone을 첨가하며, 제조된 stock solution은 밀폐된 시약병에 넣고 24시간 에이징시킨 후 사용한다.

2.2 PZT 이종층 박막의 제작

PZT 박막을 제조하기 위해 사용한 기판은 하부전극으로 Pt을 증착시킨 Si 웨이퍼이며, PR 코팅용 spinner를 이용하여 제작하였으며, 이종층 PZT 박막의 제조공정은 그림 1과 같다.

먼저 tetragonal 결정구조를 갖는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ 용액을 Si 기판위에 스핀 코팅하여 300°C 에서 건조 후, 650°C 에서 소결시킨다. 그 위에 rhombohedral 결정구조의 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{O}_{11}$ 조성의 용액을 다시 스핀 코팅하여 동일 조건에서 건조와 소결을 행하며, 이러한 과정을 수 회 반복하여 원하는 두께의 PZT 이종층 박막을 제작한다.

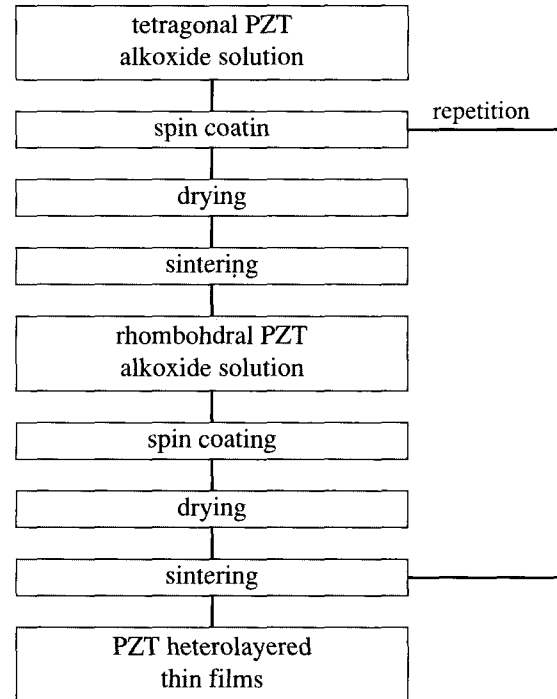


그림 1. PZT 이종층 박막의 제작 공정.

3. PZT 이종층 박막의 구조적 특성

그림 2는 PZT(10/90)/PZT(90/10) 이종층 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 모든 PZT 이종층 박막에서 전형적인 페로브스카이트 다결정성의 X-선 회절모양을 나타내었으며, pyrochlore상 또는 우선 배향성은 관찰되지 않았다. tetragonal PZT(10/90) 조성의 상부 층을 갖는 PZT-1 시편은 전형적인 tetragonal 구조의 X-선 회절 모양을, rhombohedral PZT(90/10) 조성의 상부층을 갖는 PZT-2 시편은 전형적인 rhombohedral 구조의 X-선 회절모양을 나타내었다. 그렇지만, PZT-3, 4, 5, 6 이종층 박막의 경우에는 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 (101)/(110), (112)/(211) 면의 피크 강도가 증가하였으며, 이러한 박막은 tetragonal상과 rhombohedral상의 특성을 모두 나타내었다. 이것은 상부의 PZT 박막형성에 있어 하부의 PZT층이 nucleation site 또는 seeding layer로 작용하였기 때문이다[6].

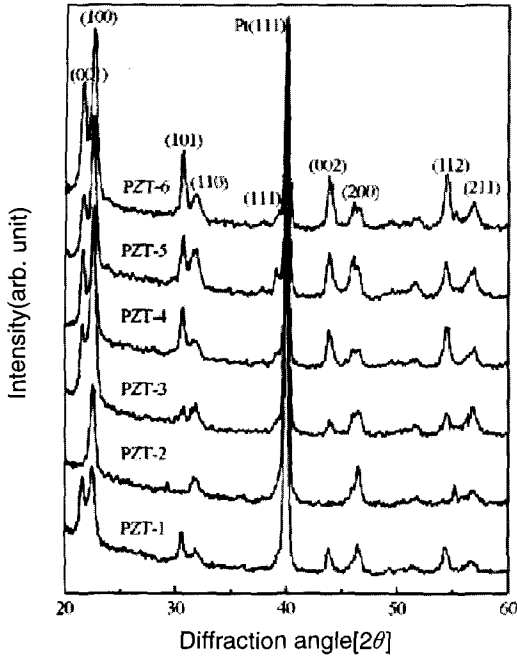


그림 2. PZT(10/90)/PZT(90/10) 이종층 박막의 X-선 회절 모양

그림 3은 PZT(10/90)/PZT(90/10) 이종층 박막의 표면 및 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. tetragonal PZT(10/90) 박막을 상부층으로 하는 PZT-3, 5 박막은 50~80nm의 평균 결정립 크기를 갖는 균일한 결정립 구조를 나타내었으며, 반면, rhombohedral PZT(90/10)

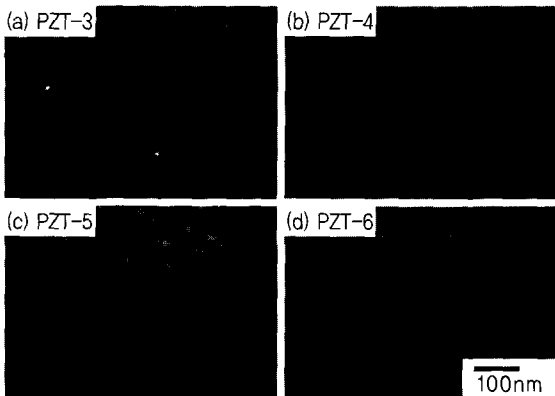


그림 3. PZT(10/90)/PZT(90/10) 이종층 박막의 표면 미세구조

박막을 상부층으로 하는 PZT-4, 6 박막은 rosette 구조 및 기공이 없는 미세한 결정립 구조를 나타내었다.

일반적으로 PZT 벌크 시편은 다음의 두 단계로 반응을 한다[7]. 먼저, PbO와 TiO₂가 반응하여 PbTiO₃가 형성되며, 그 후, PbTiO₃와 PbO, ZrO₂가 고온에서 반응하여 PZT를 형성한다. 이러한 반응 기구는 Ti의 조성비가 많을수록 PZT상의 반응온도는 낮아진다는 것을 의미한다. 그리고 일반적으로 솔-젤법으로 제작한 Zr-rich PZT막의 경우에는 rosette상이 존재한다. 그러나 본 연구의 이종층 구조의 PZT-4, 6 시편의 경우에는 rosette 구조가 관찰되지 않았으며, 이는 시편 소결시 하부 PZT(10/90)층의 Ti 성분이 상부의 PZT(90/10)층으로 일부 확산함에 의해 PZT(90/10)과 고용체를 형성하기 때문으로 생각된다. 따라서 PZT 이종층 박막은 PZT(90/10), PZT(10/90) 그리고 각 PZT막들의 고용체로 구성되어 있으며, 초기 PZT층 또는 seeding layer의 선택에 의해 막의 미세구조를 제어할 수 있을 것이다.

그림 4는 PZT-6 시편의 AES 분석을 나타낸 것이다. 박막의 깊이 방향으로 Zr과 Ti 원소의 분포 패턴은 각 PZT층의 조성비 변화에 대응하는 규칙적인 변화 형태를 나타내고 있으며, 각각 Zr과 Ti 피크가 높은 영역은 PZT(90/10)과 PZT(10/90) 층에 대응한다. 그리고 Zr과 Ti 원자는 각 인접한 PZT 층으로 확산과 Pt 하부 전극으로의 Pb 원자의 확산이 관찰되었다. 이러한 결과로부터, PZT 박막의 각 계면에는 PZT(90/10)과 PZT(10/90)의 혼합상이 형성된 것을 알 수

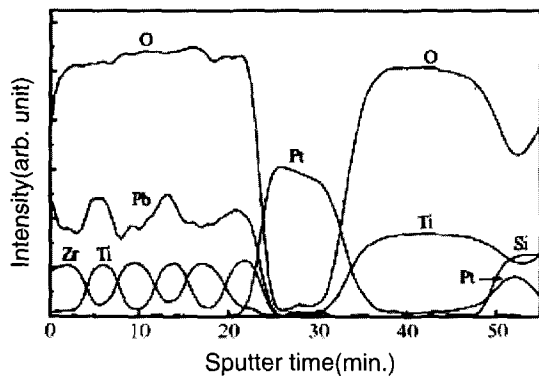


그림 4. PZT-6 시편의 AES 분석.

있으며, 하부 전극 인접층에는 Pb 결핍의 계면층이 분포하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Pb 결핍층은 PZT 박막사이에서도 관찰되었으며, 이는 앞에서 언급한 PZT상의 2단계 반응단계에 의해, PZT(90/10) 층의 Pb 원소가 하부의 PZT층으로 확산되었기 때문이다. Pt 전극 아래의 Ti 금속층은 공기중 또는 하부의 SiO₂층으로부터 공급받은 산소와 결합하여 Ti 산화층으로 변화하였다. SiO₂층은 확산된 Pt, Ti와 반응하였으며, Ti층은 Pt의 확산 방지에 대해 효과적인 역할을 하지 못하는 것을 알 수 있다.

PZT 이종층 박막과 계면에서의 미세구조를 좀더 자세히 관찰하기 위해 TEM 분석을 하였으며, 그림 5는 PZT-6 시편의 SADE(selected area electron diffraction) 패턴(그림 5(a))과 PZT-6/Pt/Ti/SiO₂/Si 단면의 TEM 이미지(그림 5(b))를 나타낸 것이다. PZT 이종층 박막으로부터 얻어진 회절패턴으로부터 페로브

스카이트 상임을 확인할 수 있으며, 6회 코팅과 열처리를 반복한 PZT-6 시편의 두께는 약 210nm이었다. Pt 층은 columnar 구조를 하고 있으며, 막에 대해 수직방향으로 약 50-100nm의 결정립 크기를 나타내었다. Pt 층 아래의 밝은 부분은 AES 분석에서 관찰한 박와 같이 Ti 산화층이며, Pt와 Ti 산화층간의 계면은 불규칙한 분포를 하고 있으며, Ti 층은 완전히 산화된 것을 보여진다.

그림 6은 PZT/Pt 계면의 high resolution TEM(HRTEM) 사진이다. 계면층은 약 8nm의 두께로 형성되어 있으며, PZT 박막보다 밝은 이미지를 나타내었다. 이러한 연속적인 밝은 영역은 Pt 하부 전극으로의 Pb 확산에 따른 Pb 결핍의 Pb(Zr,Ti)₂O₇상의 형성에 기인한 것이며 [8], Pt 전극으로 확산한 Pb 원소는 주로 PZT/Pt 계면의 Pt 표면에 분포한다. PZT/Pt 계면에 3-8nm의 크기를 갖는 그래놀 형태의 많은 결정립이 어두운 image로 관찰되었으며, 이것은

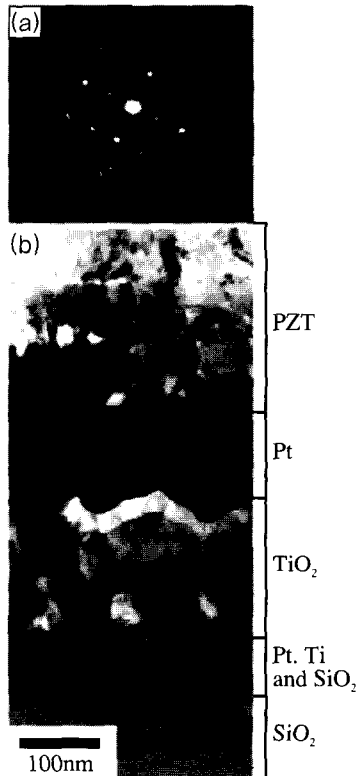


그림 5. PZT-6 이종층 박막과 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판의 (a) SADE 패턴과 (b) 단면의 TEM 이미지.

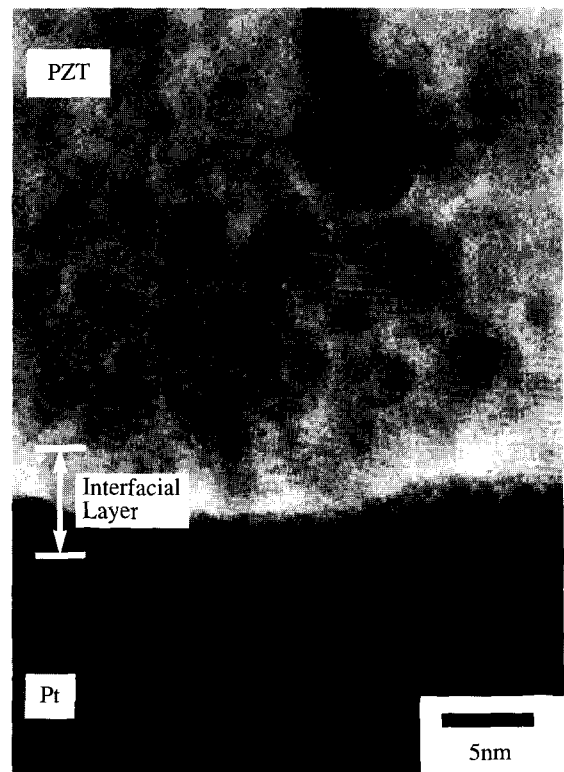


그림 6. PZT/Pt 계면의 고 분해능 TEM 사진.

PZT/Pt 계면층이 그래놀 형태의 페로브스카이트 상과 Pb 결핍의 pyrochlore상이 matrix 형태로 구성되어 있음을 나타내고 있는 것이다.

그림 7은 PZT(10/90) 박막과 PZT(90/10) 박막과의 계면에 대한 단면 TEM의 dark-field 이미지를 나타낸 것이다. Tetragonal PZT(10/90) 층이 하부에 위치한 PZT 박막의 계면에서는 5~7nm 크기의 검은 점들이 관찰되었으며, rhombohedral PZT(90/10) 층이 하부에 위치한 PZT 박막의 계면에서는 8~10nm의 두께를 갖는 연속적인 분포의 계면층이 관찰되었다. 일반적으로 (100) 방향으로 성장된 박막은 (111) 방향으로 성장된 박막보다 기판에 대해 더 큰 응력을 받는다 [9]. 그림 4에서 고찰한 바와 같이 Zr과 Ti 원소는 인접 PZT 층으로 확산한다. 따라서 PZT 박막의 2단계 형성과정 동안 Zr과 Ti의 인접 PZT 층으로의 확산에 의해, 각 PZT 계면에는 tetragonal상과 rhombohedral상의 공존 또는 벌크 PZT 시편의 조성변태 상경계 영역과

같은 modified PZT 상이 존재하는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 계면층이 각 박막의 계면에서의 응력을 감소시키는 것으로 생각된다.

4. 결론

현재 많은 연구자들이 PZT 박막을 DRAM 및 FRAM에 적용하기 위해 다양한 전극재료와 buffer layer의 영향 등에 대해 연구를 하고 있으며, 본 연구자 또한 이에 대한 하나의 대안으로 이중층 구조의 PZT 박막을 제작하여 구조적 특성을 고찰하였다. 본 글에서 나타난 바와 같이 이중층 구조의 박막은 단일상의 박막특성 뿐만 아니라 계면에서의 새로운 구조적 변화에 의한 다양한 전자기적 특성이 발휘될 수 있는 재미있는 구조라 할 수 있다. 특히 PZT 박막에서 문제점으로 지적되어 오고 있는 Pb 원소의 하부 기판으로의 확산에 의한 누설전류의 증가를 본 글에서 제시한 이중층 구조를 사용함으로써 충분히 해결할 수 있을 것으로 생각되며, 단지 PZT 물질만이 아니라 다양한 재료에 대한 이중층 구조의 소자를 연구함에 따라 새로운 신기능, 신소재의 개발이 가능하리라 생각된다.

참고 문헌

- [1] J. Carrano, "Electrical and reliability characteristics of PZT ferroelectric thin films for DRAM applications", IEDM Digest, p. 255, 1990.
- [2] P. K. Larsen, "Nanosecond switching of thin ferroelectric films", Appl. Phys. Lett. Vol. 59, p. 611, 1991.
- [3] D. Bondurant and F. Gnadunger, "Ferroelectrics for nonvolatile RAMs", IEEE Spectrum Vol. 30, 1989.
- [4] Y. Higuma, "MFSFET-a new type of nonvolatile memory switch using PLZT films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 17, p. 209, 1978.
- [5] K. D. Budd, S. U. Dye, and D. A. Payne, "Sol-Gel processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT thin films", Brit. Ceram. Proc. Vol. 36, p. 107, 1985.
- [6] S. G. Lee, I. G. Park, S. G. Bae, and Y. H. Lee,

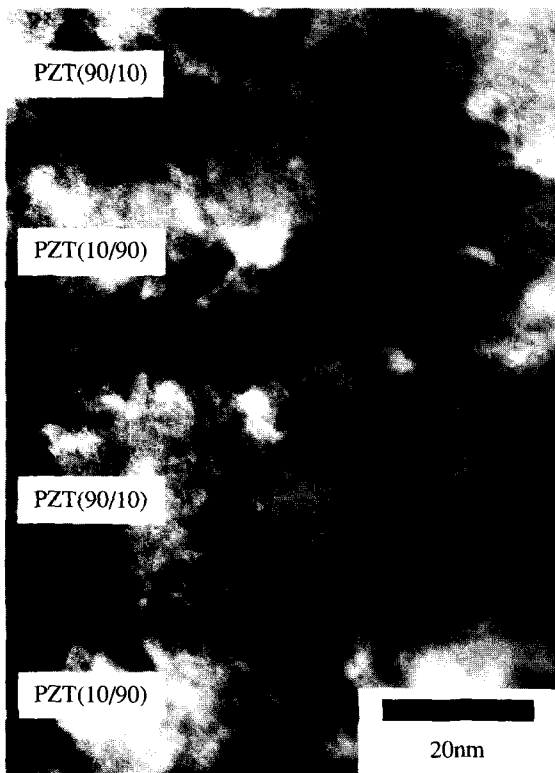


그림 7. PZT 이중층 박막의 단면 TEM 사진.

“Dielectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ heterolayered films prepared by Sol-Gel method”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, p. 6880, 1997.

- [7] T. Kara, “Contribution to the study fo tetragonal and rhombohedral phase coexistence in the PbZrO₃-PbTiO₃ system” Phys. Stat. Sol. Vol. 78, p. 277, 1983.
- [8] K. Kugiyama, I. Ueda, K. Iijima, in: A. I. Kingon, E. R. Myers, B. Tuttle(Eds.), Ferroelectric Thin Films II, Boston, USA, Dec. 2-4, 1991, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 243, p. 179, 1992.
- [9] M. Shimuzu, M. Sugiyama, H. Fujisawa, and T. Shiosaki, “Control of orientation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films using PbTiO₃ buffer layer”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, p. 5167, 1994.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성 명 : 이 성 갑

❖ 학 력

- 1981년
광운대 전자재료공학과 공학사
- 1985년
광운대 대학원 전자재료공학과 공학석사
- 1991년
광운대 대학원 전자재료공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1994년-현재
서남대학교 전기전자멀티미디어공학부
조교수

성 명 : 이 영 희

❖ 학 력

- 1973년 연세대 전기공학과 공학사
- 1975년 연세대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1981년 연세대 대학원 전기공학과 공학박사

❖ 경 력

- 1985년-1986년
Penn. State MRL 객원연구원
- 1981년-현재
광운대학교 반도체 및 신소재공학과 교수

