



강유전성 플루오라이트 구조 기반 나노라미네이트 리뷰

양 건¹ · 박주용¹ · 이동현¹ · 김세현¹ · 유근택¹ · 박근형¹ · 이은빈¹ · 이제인^{1,*} · 박민혁^{1,2,*}

¹부산대학교 재료공학부

²서울대학교 재료공학부

A Brief Review on the Ferroelectric Fluorite-Structured Nanolaminate

Kun Yang¹, Ju Yong Park¹, Dong Hyun Lee¹, Se Hyun Kim¹, Geun Taek Yu¹,
Geun Hyeong Park¹, Eun Been Lee¹, Je In Lee^{1,*}, and Min Hyuk Park^{1,2,*}

¹School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea,

²Department of Materials Science and Engineering & Inter-University Semiconductor Research Center, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

Abstract: Ferroelectricity can be induced in fluorite-structured oxides such as HfO₂ and ZrO₂, a feature of increasing interest in both academia and industry. Initially, most research focused on solid solution films, but recently, it has been suggested that nanolaminates with independent HfO₂ and ZrO₂ layers may show electrical and physical properties superior to those of solid solution samples. It was reported that the nanolaminate samples could have remanent polarization higher than that of solid solution film or a wider composition window for robust ferroelectricity compared to the solid solution films. In this review, the existing literature on fluorite-structured nanolaminates is comprehensively reviewed.

(Received August 12 2021; Accepted September 1, 2021)

Keywords: ferroelectric, hafnia, zirconia, nanolaminate, superlattice

1. 서 론

플루오라이트 구조 산화물인 산화하프늄이나 산화지르코늄에서 발현되는 강유전성은 2006년 독일의 반도체 제조사인 Qimonda에서 처음 발견되었고, 2011년 Si 도핑된 산화하프늄의 강유전성이 최초 논문으로 보고되었다 [1]. Ferroelectric random-access-memory (FeRAM)이 전자 소자에 이상적인 강유전성을 바탕으로 제안된 지 50여년이 지날 때까지 물리적인 scaling-down 시에 나타나는 다양한 원인의 특성 열화로 상용화된 소자에 적용되지 못하고 타 emerging memory와의 경쟁에서도 뒤쳐지고 있던 상황에서 도핑된 산화하프늄 혹은 산화지르코늄에서 발현되는 메커니즘은 학계와 산업계의 큰 관심을 끌어 왔다 [2,3,4,5,6].

기존 강유전체가 별크나 비교적 두꺼운 두께의 박막에서 우수한 강유전성을 발현할 수 있었으나, 실제 반도체 소자에 필요한 10 nm 이하 두께의 박막 형태에서는 잔류분극 감소, 누설전류 증가, 메모리 윈도우 감소, depolarization field 증가 등의 다양한 이슈로 우수한 특성을 보이기 매우 어려웠다 [2,3,4,5,6]. 하지만, 도핑된 산화하프늄 기반 강유전체의 경우에는 초기 보고 논문부터 10 nm 정도의 두께에서 15 μC/cm² 이상의 잔류분극 값을 보였으며, 짧은 역사에도 이미 약 28 nm 선폭을 가지는 ferroelectric field-effect-transistor (FeFET) 소자의 특성이 증명되었다 [7,8]. 2017년에는 22 nm 선폭을 가지는 fully depleted silicon-on-insulator (FDSOI) 소자가 실험적으로 검증되기도 하였다 [9].

산화하프늄이나 산화지르코늄에서 강유전성이 나타나는 원인은 Pca2₁의 공간군을 가지는 orthorhombic phase가 형성되기 때문인 것으로 제안되었고, 2015년 Sang 등이 투과전자현미경 기반의 convergent beam electron diffraction 방법을 통하여 실험적으로 증명하였다 [10]. 하지만, 벌크 상태의 산화하프늄이나 산화지르코늄의 상평형도에서는 강

- 박민혁 · 이제인: 교수, 양건 · 박주용 · 이동현 · 김세현 · 유근택 · 박근형 · 이은빈 : 석사과정

*Corresponding Author:

[Tel: +82-51-510-2997, E-mail: jilee@pnu.ac.kr, minhyuk.park@snu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

유전성 결정상이 안정상인 온도나 압력 영역이 존재하지 않는다 [11]. 그럼에도 불구하고 실험적으로는 박막 형태에서 재현성 있게 다양한 공정을 통하여 산화하프늄이나 산화지르코늄 기반 박막에서 강유전성이 발현되는 것이 다수의 연구그룹에 의해서 보고되었다. 현재, 이러한 강유전성 준안정상 형성의 이해하기 위한 다양한 열역학적 혹은 동역학적 관점이 연구가 진행되었으나, 아직까지 강유전성 결정상의 형성 메커니즘에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

초기 플루오라이드 구조 강유전체에 대한 연구는 도핑된 고용체 박막에 대한 연구에 집중되어 왔다. 하지만, 도핑된 박막의 경우에 미량의 도펀트들이 strain이나 불순물 등의 결함의 공간상 분포의 불균일성을 야기할 가능성이 있으며, 이는 물리적, 전기적 특성의 두께에 불균일성을 야기할 가능성이 있다. 도핑이 되지 않은 순수한 산화하프늄이나 산화지르코늄에서의 강유전성에 대한 연구도 몇몇 연구 그룹에서 보고하였으나, 산화하프늄의 경우에는 열역학적 안정상인 monoclinic phase의 생성을 억제하는 것이 매우 어렵고, 산화지르코늄의 경우에는 Pt 등 특수한 전극 물질 위에서만 유도된 결과들이 보고되고 있다. 한편, 페로브스카이트 구조의 강유전체에서는 이중 물질이 분리된 층상으로 존재하고 있는 nanolaminate나 superlattice 구조에서 우수한 특성을 발현할 수 있다는 결과들이 다수 보고되었다 [12,13,14,15,16,17,18,19]. 산화하프늄과 산화지르코늄이 분리된 층상의 형태로 존재하는 nanolaminate에서 나타나는 강유전성에 대한 연구도 2015년 Park 등에 의해서 처음 보고된 이후, 몇몇 연구 그룹에 의해서 재현성이 확인되고 기존 고용체 박막에 비해서 우수한 특성이 발현될 수 있음이 보고되었다. 문헌에서는 nanolaminate와 superlattice라는 용어가 혼용되나 본 리뷰에서는 nanolaminate로 통일하여 사용하고자 한다. 기존 고용체 박막에 비해서 수평방향의 공간상 불균일성을 낮출 수 있다는 장점이 있으며 향상된 잔류분극 값이나 더 넓은 강유전성 발현을 위한 조성 윈도우 등이 nanolaminate 샘플의 장점으로 보고되었다. 본 리뷰에서는 선행연구에서 보고된 산화하프늄/산화지르코늄 기반의 nanolaminate에서 나타나는 강유전성에 대해서 종합적으로 리뷰하고자 한다.

2. 본 론

산화하프늄/산화지르코늄 기반 nanolaminate의 강유전성 및 반강유전성은 2015년 Park 등에 의하여 최초 보고되었다 [20]. 해당 연구에서 총 두께를 8.8 nm로 고정한 상태

에서 두 물질의 상대적인 두께의 비율 및 한 층의 두께를 제어함으로써 다양한 특성을 가지는 산화하프늄/산화지르코늄 기반 nanolaminate가 형성 가능성이 보고되었다 [20]. 해당 연구 결과는 2019년에 강유전성 결정상이 형성되는 메커니즘에 대한 후속 연구와 더불어 발표되었으며, 해당 논문의 연구 결과가 산화하프늄/산화지르코늄 기반 nanolaminate에 대한 가장 종합적인 연구 결과로 본 리뷰에서 자세히 논의될 것이다 [21].

이후, 2016년에 Lu 등이 산화하프늄/산화지르코늄 bilayer에서 발현되는 강유전성을 보고하였다 [22]. 해당 연구에서 원자층증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)으로 산화하프늄과 산화지르코늄 박막이 Pt 전극 위에 증착되었을 때에는 산화하프늄은 분극-전계 이력곡선에서 선형적인 상유전 거동을, 산화지르코늄은 반강유전성에 가까운 pinched hysteresis를 보였으나 이중층 구조에서는 강유전성이 유도될 수 있음이 밝혀졌다. Lu 등은 하부에 산화하프늄 상부에 산화지르코늄을 증착한 이중층 구조를 가지는 캐패시터 샘플을 주로 시험하였으며, 특히 산화지르코늄의 두께를 1.5, 3, 6 nm로 변화시키면서 강유전성의 변화를 관찰하였다. 그림 1(a)는 Lu 등의 논문에서 보고된 bilayer sample들의 grazing incidence X-ray diffraction pattern (GIXRD)을 보여준다. 그림 1(a)에서 볼 수 있듯이 이중층 구조에서 상부 산화지르코늄층의 두께가 1.5 nm에서 6 nm로 증가하면서 monoclinic phase에서 기인하는 28.5도나 31.5도 부근의 diffraction peak에 비해서 30.5도 부근의 orthorhombic 111 diffraction peak의 intensity의 상대적인 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 상부 산화지르코늄 층의 두께의 증가가 이중층 구조의 열역학적 안정상인 monoclinic phase의 상대적인 비율을 줄일 수 있다는 것을 보여주며, 이는 이중층 구조의 강유전성을 향상시킬 것으로 기대되는 결정학적 변화이다. 산화하프늄을 상부에 산화지르코늄을 하부에 증착한 구조의 이중층 구조 역시 제작되었으나 GIXRD 패턴을 보면 강유전성 orthorhombic phase의 111 diffraction peak의 상대적인 intensity가 산화지르코늄이 상부에 증착된 경우에 비해서 낮은 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 통해 산화지르코늄이 상부에 증착되는 구조가 강유전성 결정상 생성에 더 유리한 것을 볼 수 있었다. 이는 이후의 연구 결과들에서도 비슷하게 보고되었는데, 자세한 메커니즘에 대해서는 본 리뷰의 후반부에서 더 자세히 다루도록 한다.

그림 1(b)와 그림 1(c)는 Lu 등의 논문에서 이중층 구조의 캐패시터에서 관찰되는 분극-전계 이력곡선과 스위칭 전류-전계 이력곡선을 각각 보여준다. 그림 1(b)에서 볼 수

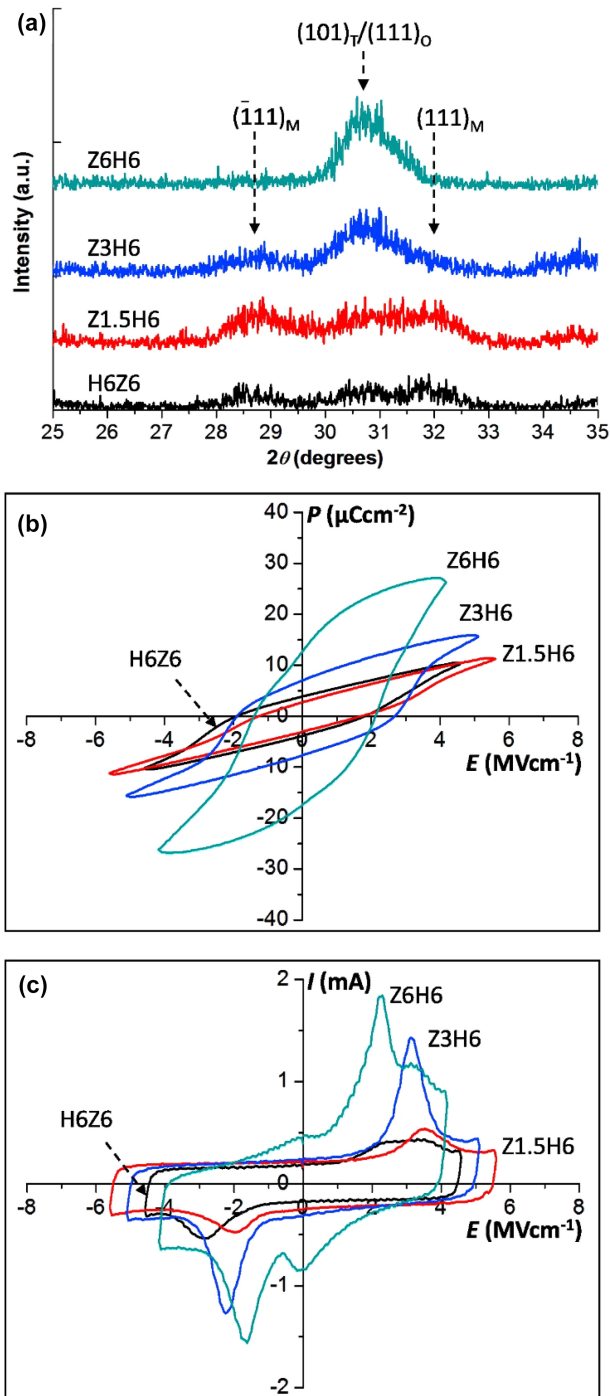


Fig. 1. Analyses of ZrO_2/HfO_2 and HfO_2/ZrO_2 bilayer thin films: (a) GIXRD patterns, (b) P-E hysteresis curves and (c) I-E curves of Z1.5H6, Z3H6, Z6H6 and H6Z6 thin films. (Reproduced from Y. Lu, J. Shieh and F. Tsai, *Acta Materialia* 115, 68-75, 2016. [22] with the permission of Elsevier)

있듯이 6 nm의 산화지르코늄 상부층, 6 nm의 산화하프늄 하부층으로 이루어진 이중층 구조에서 가장 높은 잔류분극 값이 관찰되었다($2P_r \sim 30 \mu C/cm^2$). 이는 그림 1(a)의

GIXRD 패턴에서 가장 높은 강유전성 결정상의 비율이 기대되는 것과도 일치하는 결과이다. 상부의 산화지르코늄 층의 두께가 감소할수록 잔류분극 값이 감소하는 것이 관찰되었으며, 산화하프늄과 산화지르코늄의 증착 순서를 바꾼 상부 산화하프늄 샘플에서도 강유전성의 상당한 감소가 관찰되었다. 그림 1(c)를 보면, 상부 산화지르코늄 샘플의 경우에 산화지르코늄층의 두께가 감소할수록 coercive field (E_c) 값이 증가하는 양상이 관찰되기도 하였다. 해당 연구에서는 이중층 구조에서 강유전성이 유도되는 원인으로 충분한 두께의 산화지르코늄 상부층이 증착되었을 때 산화지르코늄에 의한 mechanical confinement 효과에 의해서 하부 산화하프늄 층 내의 열역학적 안정상인 monoclinic phase의 생성이 억제되는 것으로 설명되었다. 본 연구가 산화하프늄/산화지르코늄 이중층 구조에서의 강유전성을 보고한 최초의 논문으로 큰 의미를 가지나 그림 1(b)의 분극-전계 이력 곡선에서 볼 수 있듯이 상대적으로 높은 누설 전류 값을 보여 이로 인한 분극-전계 이력 곡선의 왜곡이 관찰되었으며, 보고된 잔류분극 값이 누설전류로 인한 왜곡에도 불구하고 고용체 박막에서 관찰되는 잔류분극 값에 비해서 향상된 값이 아니었다는 한계가 있었다.

2017년에는 Weeks 등이 산화하프늄/산화지르코늄 기반의 다양한 nanolaminate 구조를 기반으로 한 캐패시터를 만들고 전기적인 특성을 종합적으로 분석한 결과를 보고하였다 [23]. 본 연구에서도 산화하프늄과 산화지르코늄 층은 원자층증착법으로 형성되었으며, 총 nanolaminate 구조의 두께를 8 nm로 고정한 채로 산화하프늄과 산화지르코늄 층의 두께를 동일하게 1, 2, 4 nm등으로 다양하게 변화시켜 구성한 nanolaminate 구조의 물리적/전기적 특성을 분석하였다. 투과전자현미경으로 nanolaminate 샘플의 단면을 분석하여 두 층이 intermixing이 거의 없이 분리되어 존재하고 있음을 확인하였으며, GIXRD 패턴으로부터 monoclinic phase의 생성을 매우 미미함을 확인하였다. 원자층증착법의 증착온도를 260 °C와 285 °C의 두 조건에서 실험하였으며, 285 °C의 증착온도에서 더 높은 잔류분극 값을 얻을 수 있음을 보고하였다. 그림 2는 Weeks 등의 논문에 보고된 증착온도 285 °C (좌측 패널들) 및 260 °C (우측 패널들)에서 증착된 nanolaminate 샘플 (상부부터 한 층의 두께가 4, 2, 1 nm인 nanolaminate) 및 고용체 (최하단 패널들) 샘플들의 분극-전계 이력 곡선을 보여준다. 증착온도 285 °C 샘플들의 경우에 한 층의 두께가 1, 2, 4 nm일 때의 잔류분극 값이 각각 25, 18, 16 $\mu C/cm^2$ 의 값을 보여, 한 층의 두께가 감소할수록 더 큰 잔류분극 값이 달성 가능함을 확인하였다. 특히, 같은 조건에서 형성된 19 $\mu C/cm^2$

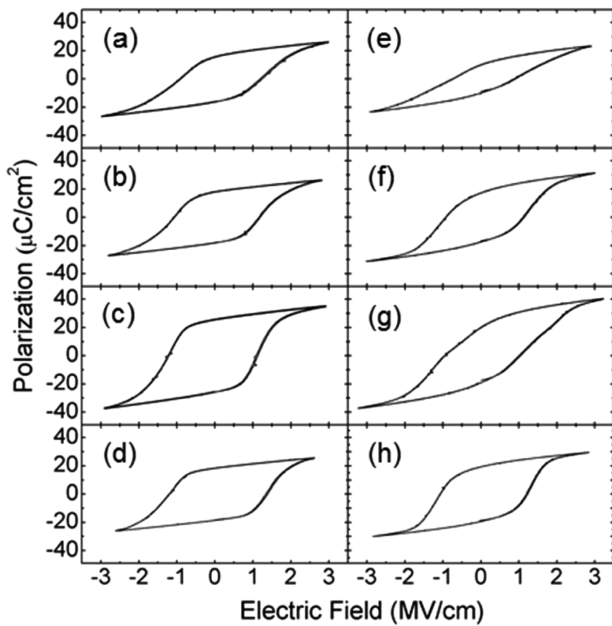


Fig. 2. Polarization scans collected after electrical cycling from the (4 nm HfO₂/4 nm ZrO₂), (2 nm HfO₂/2 nm ZrO₂) × 2, and (1 nm HfO₂/1 nm ZrO₂) × 4 nanolaminates and the HfZrO₄ solid solution deposited at 285 °C (a–d) and 260 °C (e–h). (Reproduced from S. L. Weeks, A. Pal, V. K. Narasimhan, K. A. Littau and T. Chiang, ACS applied materials & interfaces 9 (15), 13440-13447, 2017. [23] with the permission of 2017 American Chemical Society.)

cm²의 잔류분극 값을 가지는 고용체 박막에 비해서 285 °C 증착 조건에서는 1 nm의 두께를 가지는 nanolaminate가 더 향상된 특성을 보이는 것을 보고하였다. 본 연구에서는 nanolaminate의 생성 조건을 최적화할 경우 고용체 박막에 비해서 잔류분극 값을 최대 28% 향상시킬 수 있음을 보고하였으며, 한 층의 두께를 1 nm로 최적화했을 때에 가장 우수한 강유전성을 유도할 수 있음을 확인한 것에 큰 의의가 있다.

산화하프늄/산화지르코늄 nanolaminate의 강유전성 및 반강유전성을 최초로 보고하였던 Park 등은 강유전성 결정상의 형성 메커니즘의 이해를 포함한 가장 종합적인 연구 결과를 2019년에 발표하였다 [21]. Park 등은 강유전성 결정상의 생성 메커니즘을 이해하기 위하여 이중층 및 삼중층 구조의 nanolaminate에 대한 실험을 우선 진행하였다. 원자층증착법을 통해 산화하프늄과 산화지르코늄 층을 증착하였으며, 전체 nanolaminate 샘플의 원자층증착법 cycle 수를 80 cycle로 고정하여 샘플의 총 두께는 8.8 nm로 고정하였다. 또한, 산화하프늄과 산화지르코늄의 총 두께의 비율을 4.4 nm: 4.4 nm, 2.2 nm: 6.6 nm로 변화시키면서 특성을 평가하였다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 총 산화하프늄

과 산화지르코늄층의 두께의 비율이 4.4 nm: 4.4 nm, 2.2 nm: 6.6 nm인 샘플들의 wake-up 이후의 분극-전계 이력 곡선을 보여준다. 특징적인 점은 두 경우 모두 산화하프늄을 하부에 증착한 nanolaminate 샘플들이 더 높은 잔류분극 혹은 포화분극 값을 보여준다는 점이다. 이는 본 리뷰에는 포함되지 않았으나 GIXRD 분석을 통해서도 산화지르코늄 하부층을 가지는 샘플에서 monoclinic phase에서 기인하는 diffraction peak의 상대적인 intensity가 더 높게 나타나는 것을 통해 이해될 수 있었다. 이 연구에서는 이러한 원인을 상부 산화하프늄 층에 하부의 산화지르코늄에 의해 유도되는 tensile strain에 의해서 tetragonal phase에서의 monoclinic phase로의 상전이가 나타나기 위한 nucleation energy barrier가 낮아지는 현상 및 산화지르코늄이 하부에 증착되었을 때에 상대적으로 저온인 원자층증착법 공정 중에 높은 결정화가 이루어지는 현상으로 설명하였다. 즉, 이미 결정화가 원자층증착법 공정 도중 형성되는 경우에 상대적으로 열역학적 안정상으로서 전이가 쉬워지며, 산화지르코늄의 큰 격자상수가 산화하프늄에 tensile strain을 유도하여 부피 증가 과정이 수반되는 monoclinic phase의 형성이 쉬워진다는 것이다. 이는 Park 등이 다수의 논문에서 종합적으로 수행한 강유전성 결정상 형성의 동역학적 메커니즘에 대한 연구와도 일치하는 관찰 결과이다 [24,25,26,27,28,29].

산화하프늄:산화지르코늄 두께의 비율이 4.4 nm: 4.4 nm, 2.2 nm: 6.6 nm인 샘플의 특성을 비교하면, 전자는 뚜렷한 강유전성이 나타나는 반면에 후자의 경우에는 전계 유도 강유전성에 의한 double hysteresis가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화하프늄:산화지르코늄 두께의 비율이 4.4 nm: 4.4 nm인 경우에는 강유전성 결정상인 orthorhombic phase가 형성되는 반면에 두께의 비율이 2.2 nm: 6.6 nm인 샘플의 경우에는 tetragonal phase가 형성되고 높은 전계 하에서는 안정상이 orthorhombic phase로 변해 전계 유도 상전이가 나타나는 것으로 설명될 수 있다 [30,31,32]. 이는 고용체 박막에서 Hf:Zr의 비율이 5:5 일 때에 강유전성이 뚜렷이 나타나고 3:7 – 2:8의 비율에서 전계 유도 강유전성이 발현되는 결과와도 일치한다. 즉, nanolaminate 샘플에서의 산화하프늄과 산화지르코늄 두께의 비율이 고용체 박막에서의 원소 비율과 유사한 효과를 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 삼중층 구조를 가지는 샘플 중 산화하프늄/산화지르코늄/산화하프늄의 적층 구조를 가지는 샘플의 경우에는 특히 매우 흥미로운 특성을 보였다. 그림 3(c)는 다양한 산화하프늄:산화지르코늄 두께 비율을 가지는 삼중층 구조

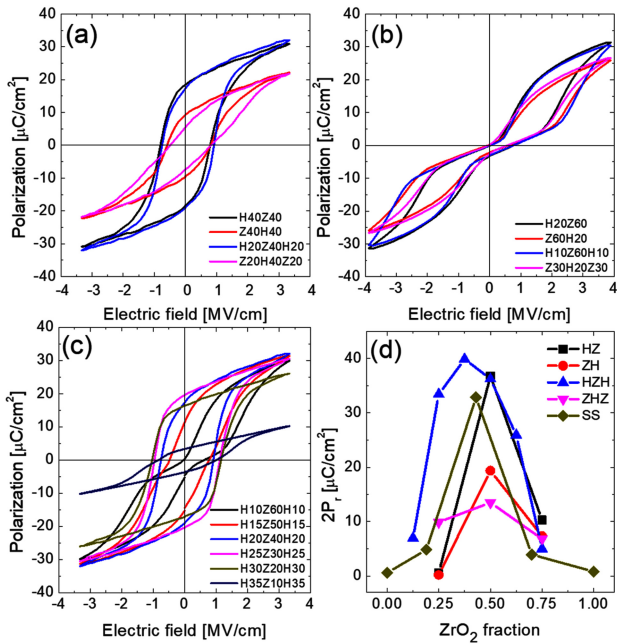


Fig. 3. Polarization-electric field (P-E) curves of the nanolaminate samples with (a) 40:40 and (b) 20:60 HfO₂:ZrO₂ ALD cycle number ratios, respectively. (c) P-E curves of the HZH samples with various HfO₂:ZrO₂ ALD cycle number ratios. (d) Change in 2P_r as a function of the ZrO₂ fraction for HZ, ZH, HZH, and ZHZ samples as well as solid solution (SS) films. (Reproduced from M. H. Park, H. J. Kim, G. Lee, J. Park, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun and H. W. Park, Applied Physics Reviews 6 (4), 041403, 2019. [21] with the permission of AIP Publishing.)

에서의 분극-전계 이력곡선을 보여준다. 특히하게도 산화하프늄: 산화지르코늄 두께 비율이 6.6 nm: 2.2 nm로 일반적으로 monoclinic phase가 우세하게 형성될 것으로 기대되는 조성 범위에서도 olive green 색의 분극-전계 이력곡선에서 볼 수 있듯이 잔류분극 값이 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 값을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이는 고용체 박막이나 해당 연구의 다른 nanolaminate 샘플과 비교했을 때 이례적으로 높은 결과이다. 그림 3(d)에 다양한 산화지르코늄 층의 두께의 상대적 비율에 대해서 발현되는 잔류분극 2배 (2P_r)의 값을 다양한 이중층 및 삼중층 구조와 고용체 (SS) 샘플에 대해서 정리한 결과이다. 다른 샘플에 비해서 산화하프늄/산화지르코늄/산화하프늄의 삼중층 구조가 가장 넓은 조성 범위에서 우수한 2P_r 값을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 넓은 조성 윈도우에서 우수한 강유전성이 발현된다는 것으로 실제 양산에 도입되었을 때 넓은 공정 윈도우를 확보할 수 있어 산업적인 잠재적 가치가 높은 것으로 기대된다. 본 연구 이후에 Migita 등의 연구 결과에서도 산화하프늄/산화지르코늄/산화하프늄 삼중층 구조가 고용체 박막에 비해서 강유전성 결정상의 형성이 촉진되

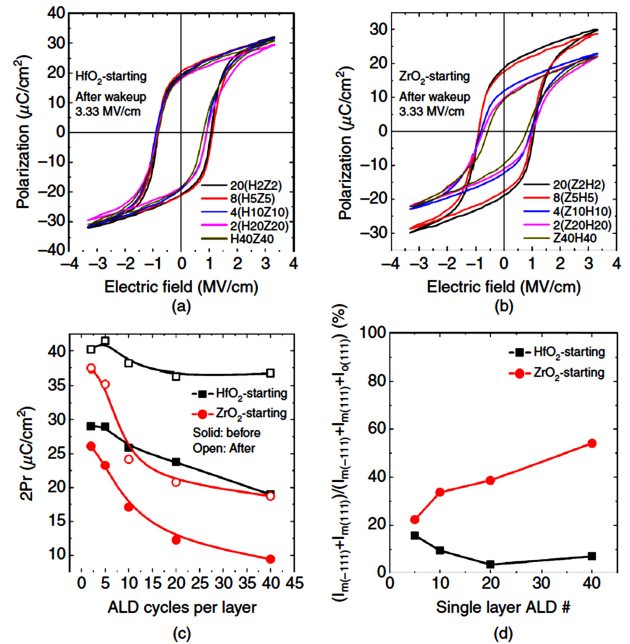


Fig. 4. P-E curves of the (a) HfO₂- and (b) ZrO₂-starting nanolaminates. Changes in the (c) 2P_r and (d) $(I_{m(-111)} + I_{m(111)}) / (I_{m(-111)} + I_{m(111)} + I_{o(111)})$ as functions of the ALD cycle number per single layer for before wake-up (before) and after wake-up (after). $I_{x(hkl)}$ stands for the areal intensity of diffraction peak from the (hkl) plane of x-phase. o(111) peak can be an overlap of o(111) and t(011) diffraction peak, but it was written as o(111) for the sake of convenience. (Reproduced from M. H. Park, H. J. Kim, G. Lee, J. Park, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun and H. W. Park, Applied Physics Reviews 6 (4), 041403, 2019. [21] with the permission of AIP Publishing.)

어 우수한 강유전성을 발현할 수 있음이 보고되었다 [33]. 그림 4(a)와 (b)는 산화하프늄 및 산화지르코늄을 최하부 층으로 둔 nanolaminate 샘플들의 다양한 한 층의 두께에 대해서 평가된 분극-전계 이력 곡선을 보여주며, 여기에서 추출된 2P_r 값을 한 층의 두께에 대해서 정리한 것이 그림 4(c)이다. 그림 4(d)는 GIXRD 패턴에서 monoclinic phase에서 기인하는 diffraction peak들의 상대적인 면적 비율을 계산하여 한 층의 원자층증착법 cycle수의 함수로 plot한 결과로 monoclinic phase의 상대적인 비율이 어떻게 변화하는지 정성적으로 확인 가능하다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 최하부층이 산화하프늄인 경우에는 한 층의 두께가 변할 때 미세한 잔류분극 값의 감소가 관찰되지만 그 변화는 매우 작은 편이다. 하지만, 그림 4(b)에서 볼 수 있듯이 산화지르코늄을 최하부층으로 둔 nanolaminate 샘플의 경우에는 한 층의 두께가 0.22 nm (흑색 곡선) 및 0.55 nm (적색 곡선)인 경우에는 잔류분극이 약 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도로 산화하프늄 최하층을 가진 nanolaminate 샘플과 거

의 유사한 특성을 보이지만 한 층의 두께가 1.1 nm 이상인 경우에 잔류분극 값이 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도로 급격히 감소하며, 추가적으로 한 층의 두께가 증가할 때에 추가적인 잔류분극의 감소 또한 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그림 4(a)와 (b)를 비교하였을 때에 최하층 물질의 효과가 나타나는 것은 약 1.1 nm 이상의 두께의 임계값을 넘겼을 때인 것을 알 수 있다. 하부 산화지르코늄 층이 monoclinic phase의 형성을 촉진시키는 것을 앞서 설명한 것처럼 원자층증착법 도중에 나타나는 결정화도를 증가시키는 것과 상부에 형성되는 산화하프늄 층에 tensile strain을 생성하기 때문일 것이므로, 이러한 효과를 만드는 임계 두께가 1.1 nm 이상인 것으로 판단된다. 이 두께는 산화하프늄이나 산화지르코늄의 unit cell 2개 정도로 매우 얇은 두께에 해당된다. 그림 4(d)에서 볼 수 있듯이 GIXRD 패턴을 분석하면 산화지르코늄 최하부층을 가지는 nanolaminate에서 한 층의 두께를 증가시킬 때에 monoclinic phase의 상대적 비율이 증가하는 경향이 뚜렷이 관찰된다.

Park 등의 연구에서 보고된 또 다른 흥미로운 결과는 nanolaminate에서 고용체 박막과 비교했을 때에 더 우수한 endurance가 달성될 수 있다는 결과였다. 특히, 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 넓은 조성 범위에서 우수한 강유전성을 보일 수 있는 산화하프늄/산화지르코늄/산화하프늄 삼중층 구조에서 우수한 endurance가 관찰되었다. Endurance는 플

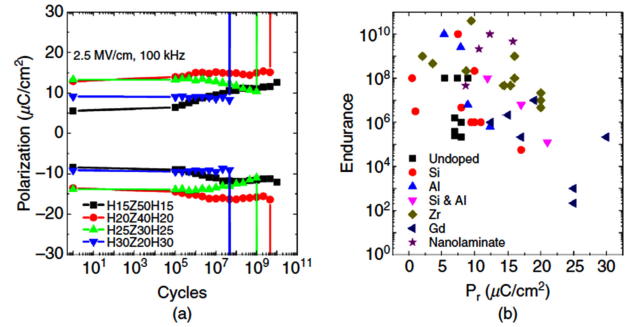


Fig. 5. (a) Endurance test results of the HZH samples with various HfO₂:ZrO₂ atomic layer deposition cycle ratio (30:50, 40:40, 50:30, and 60:20). The bipolar rectangular fatigue pulse height and frequency were 2.5 MV/cm and 100 kHz, respectively. (b) Endurance-P, diagram for the various reported results. (Reproduced from M. H. Park, H. J. Kim, G. Lee, J. Park, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun and H. W. Park, Applied Physics Reviews 6 (4), 041403, 2019. [21] with the permission of AIP Publishing.)

루오라이트 구조 강유전체는 반도체 소자에 적용했을 때에 현재 가장 기술적인 이슈가 되는 문제라 할 수 있다. Endurance는 전자 소자를 얼마나 많은 횟수만큼 동작시킬 수 있는지와 연관되는 지표로 강유전체 소재의 경우에는 스위칭 횟수가 여기에 연관이 된다. 물론, 실제 트랜지스터의 게이트 스택으로 적용되었을 경우에는 실리콘 채널과의

Table 1. Summary of ferroelectric properties on HfO₂/ZrO₂ nanolaminate samples experimentally observed from ref. [21-23, 33-36].

Sample	HfO ₂ /ZrO ₂ layer (upper/lower layer)	Deposition Method / Temperature [°C]	Thickness [nm]	Electrode (top / bottom)	Remanent polarization (2P _r) [μC/cm ²]	Coercive field (+E _c / -E _c) [MV/cm]	Endurance [cycle]	Ref.
MFM	HfO ₂ 2.75 nm / ZrO ₂ 3.3 nm / HfO ₂ 2.75 nm	ALD / 280	8.8	(Pt/TiN) / TiN	42	1 / -1	10 ⁹	[21]
MFM	HfO ₂ 1.65 nm / ZrO ₂ 5.5 nm / HfO ₂ 1.65 nm	ALD / 280	8.8	(Pt/TiN) / TiN	26	0.75 / -0.5	10 ¹⁰	[21]
MFM	ZrO ₂ 6 nm / HfO ₂ 6 nm	ALD / 150	12	(Au/Ni) / (Pt/Ti)	30	2.1 / -1.5		[22]
MFM	4*(ZrO ₂ 1 nm / HfO ₂ 1 nm)	ALD / 285	8	TiN / TiN	50	1.2 / -1.2		[23]
MFM	4*(ZrO ₂ 1.5 nm / HfO ₂ 1.5 nm)	RF sputtering /	12	TaN / TaN	35	1 / -1		[33]
MFM	ZrO ₂ 3 nm / HfO ₂ 3 nm	ALD / 260	6	TiN / TiN	24.5	1.2 / -1.1		[34]
MFM	6*(ZrO ₂ 1 nm / HfO ₂ 1 nm)	ALD / 250	12	TiN / TiN	35.4	3 / -3	10 ⁹	[35]
MFM	5*(ZrO ₂ 1 nm / HfO ₂ 1 nm)	ALD / 250	10	W / W	20	0.8 / -0.8		[36]

계면의 특성이 더 critical한 요소가 될 수 있지만 금속/강유전체/금속 캐패시터 구조에서도 플루오라이트 구조 강유전체 특유의 높은 E_c 값으로 인해서 상대적으로 낮은 횡수에서 endurance failure가 관찰되고는 한다. Failure mechanism은 주로 누설전류의 급격한 증가로 인한 hard breakdown의 형태로 나타나며 이는 산소 공공 등의 drift와 accumulation이 주요 원인으로 받아들여지고 있다. 그림 5(b)에 선행연구에서 보고된 다양한 도펀트로 도핑된 산화하프늄 박막과 nanolaminate 샘플의 endurance와 P_r 값이 정리되어 있으며, 삼중층 구조에서 관찰된 10^{10} 회의 endurance는 보고된 최고 수준에 가까운 값을 확인할 수 있다.

표 1에서는 산화하프늄/산화지르코늄 nanolaminate 샘플에 대해 여러 선행 연구에서 관찰한 내용을 요약한 것으로, 샘플의 종류 및 제작 방법, 강유전 특성 등에 관한 정보를 포함한다.

3. 결론 및 전망

본 리뷰에서 살펴보았듯이 산화하프늄, 산화지르코늄 등 플루오라이트 구조 산화물로 구성된 nanolaminate 는 고용체 중심의 기존 플루오라이트 구조 강유전체 연구에 인공적인 신소재로써 향상된 강유전성을 발현하여 반도체 및 에너지 응용 소자의 특성을 향상할 수 있는 미래 유망 소재로 관심을 얻고 있다. 2014년 처음 발견된 이후 총 7여 년의 짧은 역사로 인해 아직까지 보고된 실험 결과의 수는 다소 적은 편이나 소수의 연구 결과를 통해 고용체 박막과 차별화된 특징이 재현성 있게 관찰되는 것은 고무적인 결과라 할 수 있다. 특히, 잔류분극의 측면에서 고용체 박막과 비교하여 약 20-30%의 정량적인 향상이 가능하였으며, 강유전성이 유도되는 조성 범위를 크게 증가시켜 실제 양산되는 공정에 적용되었을 때에 공정 윈도우를 충분히 확보할 수 있는 장점을 가졌다. 또한, endurance 측면에서도 고용체 박막 대비 약 1 order 정도의 신뢰성 향상을 관찰할 수 있었다.

플루오라이트 강유전체 자체의 연구 역사도 10여년으로 매우 짧은 현실에서 강유전성 결정상이 형성되는 자세한 메커니즘 등을 아직까지 정확히 이해하고 있지 못하기 때문에 현재에도 재료공학 측면에서 연구되고 이해되어야 할 부분이 매우 많은 것으로 여겨지고 있다. 특히, 지금까지의 연구 결과를 종합해 보았을 때 단일층으로는 강유전성 유도가 어려운 산화하프늄이나 산화지르코늄이 인공적으로 형성된 적층 구조에서 강유전성 혹은 전계 유도 강유전성이 발현되는 것은 학문적으로 매우 흥미로운 현상이며, 페로

브스카이트 구조 강유전체에서 한 때 다수의 연구자들에게 관심을 크게 얻었던 nanolaminate에 대한 학문적 이해를 위한 연구와 특성 향상은 위한 engineering이 본 시스템에서도 활발하게 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

특히, 아직까지 플루오라이트 기반 nanolaminate에서 강유전성 및 반강유전성에 영향을 줄 수 있는 잠재적 요인으로 판단되는 electrostatic coupling이나 strain 등의 효과에 대한 연구는 거의 전무한 상황이라 할 수 있다. 이는 지금까지 진행된 연구들이 대부분 원자층증착법 등에 기반한 다결정질 박막에서 이루어져 물리적 메커니즘 연구에 한계가 있는 것으로 이해되며, 현재 활발히 연구되기 시작한 에피택셜 박막에 대한 기술 개발을 바탕으로 메커니즘 이해에 대해 더욱 활발한 연구가 진행될 수 있을 것으로 기대된다. Nanolaminate 구조를 이용하는 연구 역시 아직까지는 소수 연구 그룹에 의한 보고에 그치고 있는 상황이지만, 실제 반도체 소자로 활용 가능한 FeFET와 같은 소자의 gate oxide에 도입된 연구 결과는 앞으로 관련된 연구가 더 활발히 진행될 수 있는 시발점이 될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1C1C1008193).

REFERENCES

1. T. Böschke, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Mueller, A. Kersch, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Mater.* **27**, 1811 (2015).
3. M. H. Park, Y. H. Lee, T. Mikolajick, U. Schroeder, and C. S. Hwang, *MRS Commun.* **8**, 795 (2018).
4. T. Schenk, M. Hoffmann, M. Pešić, M. Park, C. Richter, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 064004 (2018).
5. J. Y. Park, K. Yang, D. H. Lee, S. H. Kim, Y. Lee, P. S. Reddy, J. L. Jones, and M. H. Park, *J. Appl. Phys.* **128**, 240904 (2020).
6. T. Mikolajick, S. Slesazeck, M. H. Park, and U. Schroeder, *MRS Bull.* **43**, 340 (2018).
7. J. Müller, E. Yurchuk, T. Schlösser, J. Paul, R. Hoffmann, S.

- Müller, D. Martin, S. Slesazeck, P. Polakowski and J. Sundqvist, 2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT), 2012, pp. 25-26.
8. J. Müller, T. Böske, S. Müller, E. Yurchuk, P. Polakowski, J. Paul, D. Martin, T. Schenk, K. Khullar and A. Kersch, 2013 IEEE International Electron Devices Meeting, 2013, pp. 10.8.1-10.8.4.
 9. S. Dünkler, M. Trentzsch, R. Richter, P. Moll, C. Fuchs, O. Gehring, M. Majer, S. Wittek, B. Müller and T. Melde, 2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2017, pp. 19.7.1-19.7.4.
 10. X. Sang, E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, and J. M. LeBeau, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 162905 (2015).
 11. O. Ohtaka, H. Fukui, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, and T. Kikegawa, *High Press. Res.* **22**, 221 (2002).
 12. S. Rios, A. Ruediger, A. Jiang, J. Scott, H. Lu, and Z. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L305 (2003).
 13. M. Sepliarsky, S. Phillpot, D. Wolf, M. Stachiotti, and R. Migoni, *Phys. Rev. B* **64**, 060101 (2001).
 14. J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiasian, S. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, and Y. Zhu, *Nat. Mater.* **13**, 168 (2014).
 15. E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Nature* **452**, 732 (2008).
 16. I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 328 (1996).
 17. H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, *Nature* **433**, 395 (2005).
 18. M. Dawber, C. Lichtensteiger, M. Cantoni, M. Veithen, P. Ghosez, K. Johnston, K. Rabe, and J.-M. Triscone, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177601 (2005).
 19. T. Tsurumi, T. Harigai, D. Tanaka, S.-M. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, and K. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5016 (2004).
 20. M. H. Park, Kim, Y. J., Kim, H. J., Moon, T., Kin, K. Do, Lee, Y. H., Hwang, and C. S., *ISAF-ISIF-PFM-2015 The Ferroelectric Properties of HfO₂/ZrO₂ Nanolaminate Systems, Singapore, May 24–27, 2015* (2015).
 21. M. H. Park, H. J. Kim, G. Lee, J. Park, Y. H. Lee, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun, and H. W. Park, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041403 (2019).
 22. Y. Lu, J. Shieh, and F. Tsai, *Acta Mater.* **115**, 68 (2016).
 23. S. L. Weeks, A. Pal, V. K. Narasimhan, K. A. Littau, and T. Chiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9**, 13440 (2017).
 24. D. H. Lee, Y. Lee, K. Yang, J. Y. Park, S. H. Kim, P. R. S. Reddy, M. Materano, H. Mulaosmanovic, T. Mikolajick, and J. L. Jones, *Appl. Phys. Rev.* **8**, 021312 (2021).
 25. M. H. Park, Y. H. Lee, and C. S. Hwang, *Nanoscale* **11**, 19477 (2019).
 26. M. H. Park, Y. H. Lee, T. Mikolajick, U. Schroeder, and C. S. Hwang, *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1800522 (2019).
 27. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Do Kim, S. D. Hyun, T. Mikolajick, U. Schroeder, and C. S. Hwang, *Nanoscale* **10**, 716 (2018).
 28. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, T. Schenk, W. Lee, K. Do Kim, F. P. Fengler, T. Mikolajick, U. Schroeder, and C. S. Hwang, *Nanoscale* **9**, 9973 (2017).
 29. M. H. Park, H. Joon Kim, Y. Jin Kim, T. Moon, and C. Seong Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 072901 (2014).
 30. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Do Kim, and C. S. Hwang, *Nano Energy* **12**, 131 (2015).
 31. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, and C. S. Hwang, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400610 (2014).
 32. M. Hoffmann, U. Schroeder, C. Künneth, A. Kersch, S. Starschich, U. Böttger, and T. Mikolajick, *Nano Energy* **18**, 154 (2015).
 33. S. Migita, H. Ota, S. Asanuma, Y. Morita, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Express* **14**, 051006 (2021).
 34. M. E. McBriarty, V. K. Narasimhan, S. L. Weeks, A. Pal, H. Fang, T. A. Petach, A. Mehta, R. C. Davis, S. V. Barabash, and K. A. Littau, *physica status solidi (b)* **257**, 1900285 (2020).
 35. Y. Chen, L. Wang, L. Liu, L. Tang, X. Yuan, H. Chen, K. Zhou, and D. Zhang, *J. Mater. Sci.* **56**, 6064 (2021).
 36. K. Ni, J. Smith, H. Ye, B. Grisafe, G. B. Rayner, A. Kummel and S. Datta, 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2019, pp. 28.8.1-28.8.4.