

## DRAM용 PZT 박막 캐패시터의 유전특성

정 장 호\*, 박 인 길\*, 이 성 갑\*\*, 이 영 희\*

\* 광운대학교 전자재료공학과

\*\* 서남대학교 전자공학과

### Dielectric Properties of the PZT Thin Film Capacitors for DRAM Application

Chung Jang-Ho\*, Park In-Gil\*, Lee Sung-gap\*\*, Lee Young-Hie\*

\* Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ.

\* Dept. of Electronic Eng. Seo Nam Univ.

#### ABSTRACT

In this study,  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ceramic thin films were fabricated from an alkoxide-based by Sol-Gel method.  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  stock solution was made and spin-coated on the Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate at 4000[rpm] for 30[sec.].

Coated specimens were dried at 400[°C] for 10 [min.]. The coating process was repeated 4 times and then heat-treated at 500~800[°C], 1 hour. The final thickness of the thin films were about 3000[Å].

The crystallinity and microstructure of the thin films were investigated for varying the sintering condition. The ferroelectric perovskite phases precipitated under the sintering of 700[°C] for 1 hours.

In the  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  thin films sintered at 700[°C] for 1 hour, dielectric constant and dielectric loss were 2133, 2.2[%] at room temperature, respectively.

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  thin film capacitors having good dielectric and electrical properties are expected for the application to the dielectric material of DRAM.

#### 1. 서론

최근 반도체 분야의 경우 회로의 집적도가 증가함에 따라 절연 및 유전 박막 기술분야에 PZT, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등의 고 유전재료 세라믹스를 이용하여 메모리 소자의 고집적화와 저전력화가 급속도로 진행되어 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 및 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 응용하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1]

특히 PZT계 세라믹스는 일반적인 유전성질 이외에 압전성, 초전성, 강유전성을 가지고 있어 박막화에 따른 압전 트랜스듀서, 광 서터 및 각종 센서로의 응용이 기대되고 있는 재료이다.[2]

강유전체 박막은 bulk 형태에 비해 낮은 구동전압, 생산비의 절감, micro level 구조의 제조 및 지은 제조가 가능하여 응용 및 산업화를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 이러한 강유전체 박막의 제작에 대해 CVD법, Sputtering 법, Sol-Gel법등이 연구되고 있으며, 특히 Sol-Gel법은 물리적 증착법 보다 장치의존성이 적고, 우수한 조성제어, 넓은면적의 박막 제작이 용이하고, 비교적 간단한 공정등의 장점을 가지고 있다.[3]

따라서 본 연구에서는 조성 변태 상강제 부근에 위치한 조성들이 우수한 유전적 특성을 나타낸다는 보고를[2] 근거로 하여  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  조성을 선택하였으며, Sol-Gel법을 이용하여  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  coating solution을 제조하였다. 제조한 용액을 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 spin-coating하여 박막을 형성한 후, 제조 조건에 따른 구조적, 유전적 및 전기적 특성을 측정하여 메모리 소자용 캐패시터 물질로서의 응용가능성을 고찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate trihydrate[Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], Zirconium n-propoxide[Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Titanium isopropoxide[Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]를 사용하였으며, 용매는 끓는 점이 125[°C]인 2-methoxyethanol (2MOE) [CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]를 사용하였다. 먼저 시료를  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  조성식에 따라 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다.

Coating solution의 최종농도는 0.3M(molar)로 조절하였으며, coating solution의 촉매침가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 집적시 사용하는 주사기에 0.2[µm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 형성된 박막은 직경 250 [µm]의 마스크로 금(Au)전극을 진공증착(thermal evaporation)하여 상부전극을 부착한 후, 제반특성을 측정하였다.

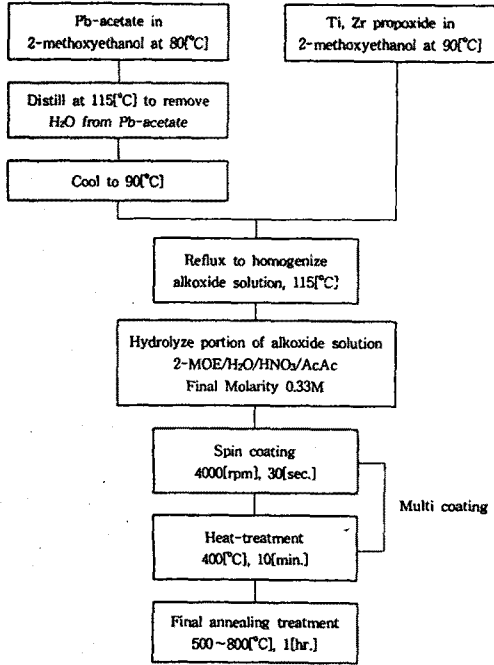


그림 1. PZT박막의 제조공정

## 2-2. 측정

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  박막의 제조조건 및 특성변화를 조사하기 위해 DTA/TGA 등의 열분석 실험을 하였으며, SEM, XRD를 이용하여  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  박막의 소성온도에 따른 구조적 특성을 관찰하였다.

소성 온도에 따른 상에서의 유전상수는 LCR-meter를 이용하여 1[kHz]에서의 정전용량을 측정한 후, IRE규정[4]에 따라 계산하였으며, 메모리 소자용 캐패시터의 응용 시 유전상수 박막에 대한 하나의 지표로 사용되는  $SiO_2$  환산두께 및 단위 셀당 캐패시턴스를 구하였다.

Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선을 측정한 후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다.

분극반전 시간은 펄스의 인가전압을 -5[V]에서 5[V]로 일정하게 하고 주기는 300[ $\mu$ sec.]로 하여 측정하였다.

피로특성을 측정하기 위하여 시편에  $\pm 10$ [V]의 펄스를  $10^6$ 회,  $10^8$ 회,  $10^{10}$ 회 가한후, 이력곡선을 측정하여 잔류분극과 항전계의 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

제조한 용액을 Pt/ $SiO_2$ /Si 기판위에 4000[rpm]에서 30초간 spin-coating 하였으며, 400[°C]에서 10분간 건조하고 500~800[°C]에서 1시간 소성하여 박막을 형성하였다. coating회수는 4회로 하였으며, 이때 막의 두께는 3000[Å] 정도였다.

그림 2는 30[°C]에서 750[°C]까지 온도변화에 따른 시차열분석(DTA) 및 중량분석(TGA) 실험 결과이다. 중량손실을 동반한 100[°C]부근의 흡열피크는 흡착수분의 탈수 및 용매 휘발에 기인한 것이며, 302[°C]부근의 흡열피크는 잔류 유기불순물의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 490[°C]부근과 660[°C]부근의 작은 발열피크는 각각 pyrochlore상의 생성 및 pyrochlore상에서 perovskite상으로의 상전이가 일어나는 온도로 생각된다.

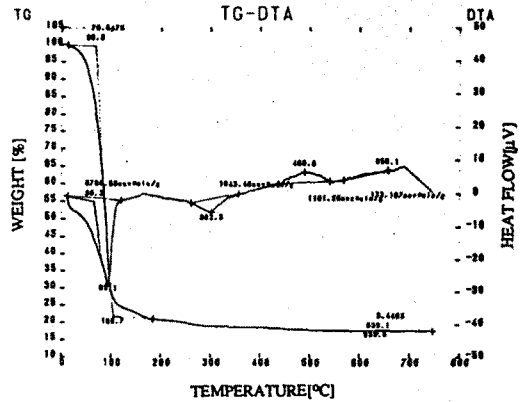


그림 2.  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  Sol의 시차열분석 및 중량열분석

사진 1은 500~800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 SEM사진이다. 소성 온도가 증가함에 따라 검은 부분의 페로브스카이트상의 round sphere(rossette)[4]구조가 성장하고 흰 부분의 비정질,미반응 물질 및 pyrochlore상이 감소하는 경향을 나타내었으며, 700[°C]에서 소성한 박막의 경우 이차상이 없는 직경 2[ $\mu$ m]정도의 round sphere(rossette)구조가 관찰되었다. 800[°C]에서 소성한 경우 과잉소성으로 인한 하부전극으로의 Pb 확산 및 표면에서의 Pb의 휘발에 기인하여 막의 표면이 불균일해졌다.

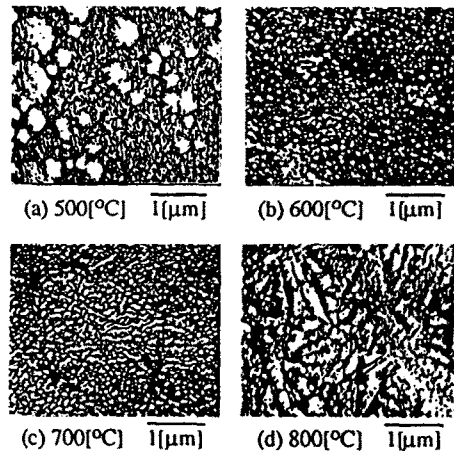


사진 1. 소성 온도에 따른  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  박막의 표면사진

그림 3은 소성 온도에 따른 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 진술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700[°C]에서 1시간 소성한 경우로 확인되었으며, 상온에서의 유전상수는 2133로 최대값을 나타내었다. 이는 사진 1에서와 같이 소성 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트상의 round sphere(rosette) 구조가 성장하여 유전상수가 상대적으로 작은 비정질, 미반응 물질 및 pyrochlore상등 이차상의 면적이 감소함에 기인한 것이며, 800[°C]에서는 과잉 소성에 기인하여 생성된 화학적 조성비가 맞지 않는 PZT에 기인하여 유전상수가 감소한 것으로 사료된다. 유전손실은 전 조성에서 2.2[%]이하의 양호한 특성을 나타내었다.

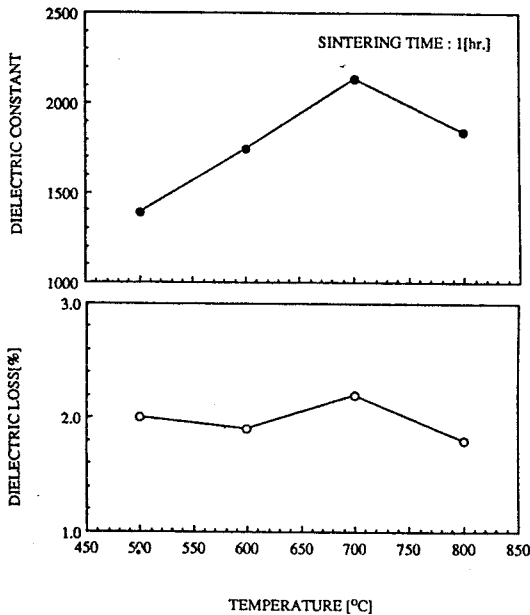


그림 3. 소성 온도에 따른 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 유전특성

사진 2는 소성 온도에 따른 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 구조적 및 유전 특성에서 실명한 바와 같이 500[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 비정질, 미반응 물질 및 pyrochlore상의 생성에 기인하여 낮은 잔류분극 및 항전계를 나타내었으나, 소성 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 700[°C]에서 1시간 소성한 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.80[μC/cm<sup>2</sup>], 17.2[kV/cm]의 최대값을 나타내었다. 800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 화학적 조성비가 맞지 않는 PZT의 생성에 기인하여 잔류 분극 및 항전계가 감소하였다.

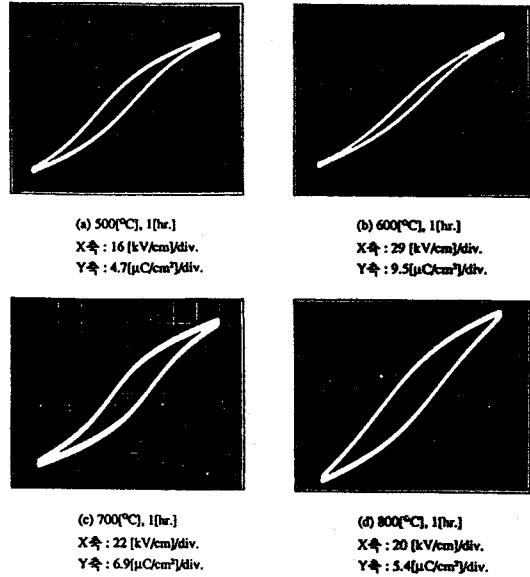


사진 2. 소성 온도에 따른 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 이력곡선

#### 4. 결론

- 4000[rpm]에서 30초간 4회 코팅한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 두께는 3000[Å] 정도였다.
- 700[°C], 1시간 소성한 경우 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 결정상은 round sphere(rosettes)구조의 페로브스카이트상으로 관찰되었다.
- 700[°C]에서 1시간 소성한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]로 양호한 유전 특성을 나타내었다.
- 700[°C]에서 1시간 소성한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.80[μC/cm<sup>2</sup>], 17.2[kV/cm]의 최대값을 나타내었다.
- 700[°C]에서 1시간 소성한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 경우 분극반전 시간은 1.75[μsec.]로 양호한 특성을 나타내었으며, 구형파 인가횟수에 따라 피로현상은 발생하였으나 절연 파괴 현상은 발생하지 않았다.

#### 참고 문헌

- 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol.9(6), 1994
- Jaffe et al, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971
- "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970
- "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol. 46, pp. 764~778, 1958
- Charles.D.E.Lakeman, "Factor Affecting the Sol-Gel Processing of PZT Thin Layer", CT, Vol.25 p. 413, 1992