

Sol-Gel 법으로 제작한 PZT이종층 박막의 유전 및 누설전류 특성

심광택*, 이영희*, 이성갑**, 배선기***

*광운대학교 전자재료공학과, **서남대학교 전자공학과, ***시립 인천대학교 전기공학과

Dielectric Properties and Leakage Current Characteristics of PZT Heterolayered Thin Films by the Sol-Gel Method

Shim Kwang-Taek*, Lee Young-Hie*, Lee Sung-Gap**, Bae Seon-Gi***

*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwnagwoon Univ. **Dept. of Electronic Eng. SeoNam Univ.

***Dept. of Electric Eng. Incheon Univ.

Abstract - In this work, PZT(20/80) / (80/20) heterolayered thin film that has the tetragonal and rhombohedral structure was fabricated by Sol-Gel method spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by turns. The thickness of PZT-1 film obtained by six-times of drying / sintering process was about 480[nm]. This procedure was repeated several times to form PZT heterolayered thin film. PZT-5 thin films with top layer of tetragonal PZT(20/80) thin film showed dense grain structure and PZT-6 thin film with top layer of rhombohedral PZT(80/20) thin film showed the microstructure without rosette. Dielectric constant increased with increasing the number of coatings, and it was about 1385 at PZT-6 thin film. Dielectirc loss was not depend on the number of coatings.

1. 서 론

강유전성 PZT계 세라믹 박막은 Zr / Ti의 조성비와 불순물 첨가에 따라 다양한 특성을 가지며, 높은 유전 특성을 이용한 DRAM 소자로, 강유전 특성을 이용한 FRAM 소자의 응용 가능한 물질로 주목받고 있다.[1] 본 연구에서는 결정구조 및 전기적 특성이 서로 다른 정방정 구조의 PZT(20/80) 박막과 능면체정 구조의 PZT(80/20) 박막을 상호 적층시킨 PZT 이종층 박막을 제작하여 각 계면에서의 상호작용과 보상효과 등이 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험

PZT이종층 박막을 제작하기 위해 시편의 조성식 Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O₃(x=0.2,0.8)에 따라 Pb-acetate trihydrate[Pb(CH₃COO)₂·3H₂O], Zr n-propoxide [Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Ti iso-propoxide [Ti(OCHC H₃CH₃)₄]를 평량하였고, 용매로는 2-MOE [CH₃ OCH₂CH₂OH]를 사용하였다.

기판은 내열성과 전도성, 열팽창계수 등을 고려하여 Pt(150nm)/Ti(100nm)/SiO₂(400nm)/Si(100)를 선택하였다. 먼저 정방정 결정구조를 가지는 PZT(20/80) 용액을 기판 위에 코팅하여 300[°C]로 30[min]동안 건조한 후, 650[°C]로 1[hr]동안 소성하였으며, 제작된 PZT(20/80) 박막 위에 능면체정 결정구조를 가지는 PZT(80/20) 용액을 동일한 조건으로 코팅한 후 건조, 소성하였다. 이와 같은 공정을 반복하여 PZT이종층 박막을 제작하였으며, 제작된 PZT 이종층 박막의 구조 및 유전적 특성을 각각 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림1은 정방정 구조를 가지는 PZT(20/80)박막과 능면체정 구조를 가지는 PZT(80/20) 박막의 상호 반복 코팅에 따른 결정화 및 결정 구조를 관찰하기 위한 X-ray 회절 분석을 수행한 결과이다.

PZT-1,3,5박막은 (112)와 (211) 피크의 상분리가 발생하는 전형적인 정방정 구조가 관찰되었으며, PZT-2,4박막은 (211)피크만이 관찰되는 능면체정 구조를 나타내었다. 그러나 PZT-6박막의 경우 (112)와 (211)피크가 공존하는 결정 구조를 나타내었다. 이는 각 결정구조의 박막은 상부층에 대한 종자층(seed layer)으로 작용하여, 또한 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 하부층의 영향을 크게 받는 것으로 사료된다.[2][3]

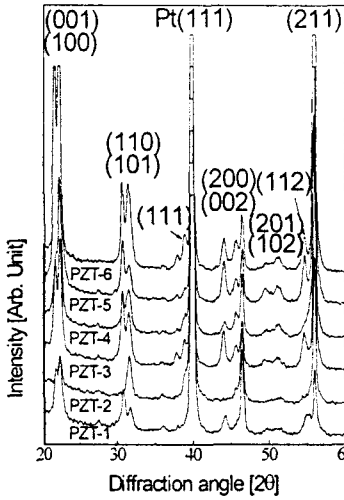


그림 1. PZT 이종층 박막의 XRD 분석

사진 1은 PZT 이종층 박막의 SEM 표면 및 단면의 미세구조를 나타내었다. 정방정 구조의 PZT (20/80)이 상부에 위치한 PZT-5박막의 경우, 약 0.2(μm) 이하의 미세한 결정립 구조를 나타내었

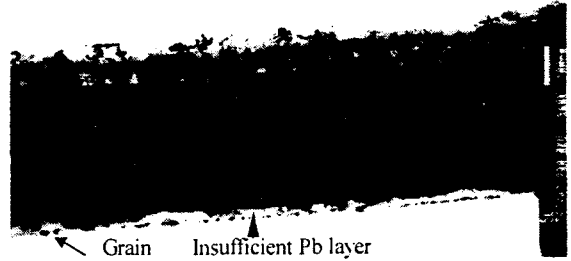
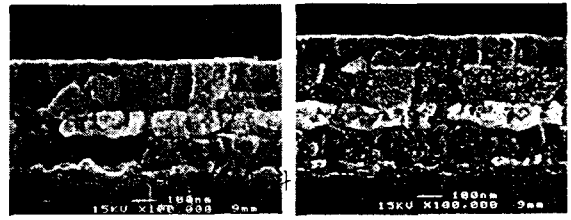
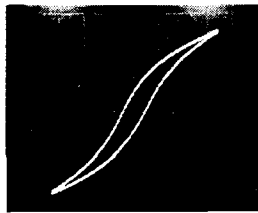
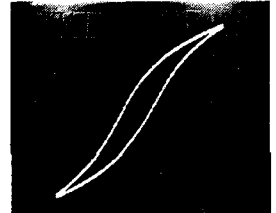


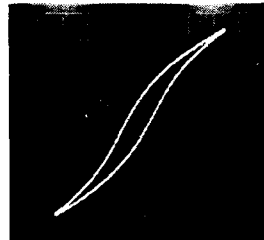
사진 2. PZT-5이종층 박막의 TEM 계면 사진



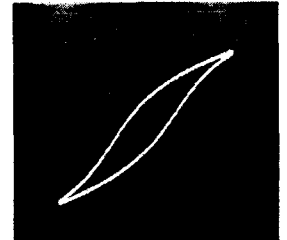
X : 22.08[kV/cm]/div.
Y : 6.11[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.



X : 17.19[kV/cm]/div.
Y : 6.60[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.



X : 13.25[kV/cm]/div.
Y : 7.38[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.



X : 12.50[kV/cm]/div.
Y : 8.13[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.

사진 3. 코팅 횟수에 따른 P-E이력곡선

내었으

며, 능면체정 구조의 PZT(80/20)이 상부에 위치한 PZT-6박막의 경우 기공 및 rosette구조가 없는 치밀한 미세 구조를 나타내었다. 이는 각각의 박막이 상부층 박막에 대해 종자층으로 작용한 이유로 사료되며, 반복되는 열처리에 기인하여 평균 결정립 크기는 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

PZT 이종층 박막의 1회의 코팅과 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 80[nm]이었으며, 각 박막의 결정립은 과립상의 형태를 나타내었다. 또한, 각 계면은 명확하게 구별할 수 있었으며, 이는 박막의 결정립 크기의 차이가 분명하고, 구성 원소가 동일하여 각 박막의 인접층으로 원소 확산이 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다.

사진 2는 PZT-5 이종층 박막의 반복적인 코팅 및 열처리에 따른 각 계면층을 나타내었다. 상부층의 경우, PZT(20/80)과 PZT(80/20)박막 사이의 계면에서는 1회의 열처리에 기인하여 결정입계가 관찰되었고, 박막이 적층되어 열처리 횟수가 여러 번 반복된 하부층의 경우, 매우 미세한 결정립이 관찰되었다. 또한, Pt/Ti/SiO₂/Si기판과 정방정 구조를 가지는 PZT(20/80)박막 사이의 하부 계면층에는 열처리 동안 Pt 하부 전극으로 Pb확산에 기인한 pyrochlore상과 강유전성 결정립이 관찰되었다.[4][5]

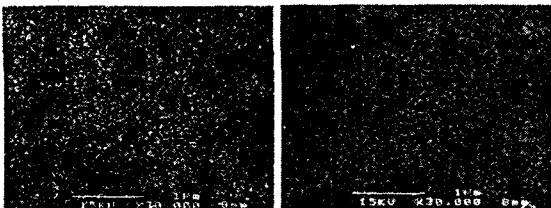


사진 3은 PZT이종층 박막의 반복 코팅 횟수에 따른 P-E 이력 곡선을 나타낸 것이다. 코팅 횟수가 증가하여 각각의 박막이 적층될수록 잔류 분극은 증가하였으며, 항전계는 감소하였다.

이는 코팅 횟수가 증가할수록 균질한 강유전상의 결정립이 증대되고, 분극의 회전을 억제시키는 Pt 하부 전극과 PZT 박막과의 응력이 상대적으로 감소함에 따른 것으로 사료된다.

PZT 이종층 박막의 I-V 특성은 저 전계 영역

(I:ohmic contact), 완만한 전류 상승 영역 (II:trap distributed), 급격한 전류 상승 영역 (III:trap filled limited(TFL)) 으로 구분되는 공간 전하 제한 전류 특성과 유사한 경향이 관찰되었고, (6)(7) 그 결과는 그림 2와 같다. 코팅 횟수가 반복되어 각각의 박막이 적층될수록 누설 전류는 감소하여 PZT-6 박막의 경우 인가 전압 5[V]에서 $8.8 \times 10^{-13} [A/cm^2]$ 를 나타내었다.

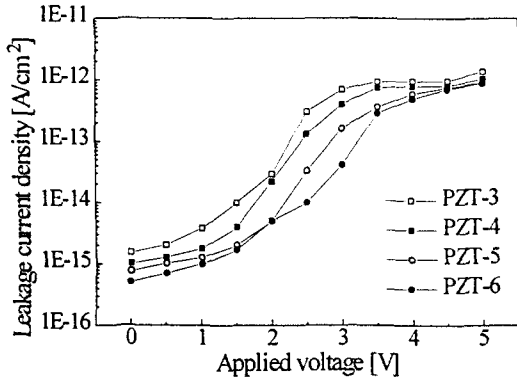


그림 2. PZT이종층 박막의 누설전류밀도

3. 결 론

1. PZT 이종층 박막의 XRD분석 결과, 미반응 물질 및 이차상은 관찰되지 않았으며, 코팅 횟수가 증가할수록 서로 다른 결정 구조를 가지는 각각의 박막이 적층되어 결정 구조가 공존하는 회절 피크가 관찰되었다.

2. 정방정 구조의 PZT(20/80) 박막이 상부층에 위치한 PZT-5박막의 경우, 0.2[μm]이하의 강유전성 결정립이 관찰되었고, 능면체정 구조의 PZT(80/20) 박막이 상부층에 위치한 PZT-6 박막의 경우, rosette형태가 없는 균질한 미세 구조가 관찰되었다.

4. 잔류 분극은 코팅 횟수가 증가할수록 증가하였으며, 항전계는 감소하여 PZT-6박막의 경우 각각 $8.13 [\mu C/cm^2]$ 와 $12.50 [kV/cm]$ 을 나타내었다

5. PZT 이종층 박막의 I-V특성은 저 전계 영역, 완만한 전류 상승 영역, 급격한 전류 상승 영역으로 구분되는 공간 전하 제한 전류 특성을 나타내었다. 코팅 횟수가 증가할수록 누설 전류 밀도는 감소하였고, PZT-6 박막의 경우 인가 전압 5[V]에

서 $8.8 \times 10^{-13} [A/cm^2]$ 를 나타내었다.

[참고 문헌]

[1] T.Kuroiwa et al., Dielectric Properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Thin Films Prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application, Jpn. J.Appl. Phys.Vol. 33, pp5187 - 5190,1994

[2] Takashi Hase, Toshiyuki Sakuma, Kazushi Amanuma et al., Difference in Microstructure Between PZT Thin Films on Pt/Ti and Those on Pt, Integrated Ferroelectrics, Vol.8, pp.89-98,1995

[3] Wan In Lee, J.K.Lee, J.S.Lee et al., Preparation and Electrical Properties of High Quality PZT Thin Films on RuOx Electrode, Integrated Ferroelectrics, Vol. 10, pp.145 - 154, 1995

[4] Takashi Hase et al., Preparation of $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films by Multi-Target Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, pp.4061 - 4064, 1993

[5] 三原孝士, "電極材料との界面物性,"強誘電體薄膜メモリ, pp.86~99,1995

[6] Lee, Jong-Jan, Lanthanum modified lead titanate thin-film capacitors : Processing, Microstructure, and Properties, Arizona state Univ. 1994

[7] Peng, Cheng-Jien, Processing/Structure/Property relationships of bariumstrontium titanate thin films for dynamics random access memory application, The Pennsylvania State Univ. 1994