

이종접합 SrBi₂Ta₂O₉/Pb(Zr,Ti)O₃ 박막 캐패시터의 강유전 특성

Ferroelectric Properties of Hetero-Junction SrBi₂Ta₂O₉/Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Capacitor

이광배 · 상지대학교 이공과대학 물리학과
김종탁 · 상지대학교 병설 전문대학 전자과

Kwang-Bae Lee Dept. of Physics, Sangji University
Chong-Tak Kim Dept. of Electronics, Sangjii Jr. College

Abstract

We have investigated the ferroelectric properties of multi-layered SrBi₂Ta₂O₉/Pb(Zr,Ti)O₃, SBT/PZT, thin film capacitors. Specimens were prepared onto Pt-coated Si wafer by sol-gel method. Ferroelectric properties of these films could be obtained only for thin SBT layers below 50 nm in thickness. The values of dielectric constant and remnant polarization depend mainly on the thickness of SBT layer, which arises from the paraelectric interface layer between SBT and PZT due to the thermal diffusion of Pb. The value of remnant polarization of PZT/SBT is greater than that of SBT, and the polarization fatigue behaviors of PZT/SBT/Pt capacitors are somewhat improved as compared with those of PZT/Pt.

1. 서 론

강유전성 박막 캐패시터는 차세대 DRAM (dynamic random access memories)의 고유전을 cell 캐패시터 및 불휘발성 메모리 소자인 FERAM(ferroelectric RAM)의 cell 캐패시터로의 응용성 때문에 많은 연구가 집중되고 있다. 강유전성 박막 중 lead zirconate titanate (Pb(Zr,Ti)O₃; PZT) 박막은 이들 소자에 적용될 수 있는 소재로 연구되어 왔으나 잔류분극이 크고 항전기장이 작은 특성 등으로 FERAM에 보다 유용하다¹⁾. 그러나 PZT 박막은 10⁸번 이상의 반복 사용에 따라 그 특성이 퇴화하는 분극피로와 누설전류의 크기 등 몇가지의 문제점을 갖는다. 최근 PZT와는 대조적인 특성을 갖는 Bi-layer structured compound 중 SrBi₂Ta₂O₉²⁻⁷⁾(SBT) 박막은 2x10¹¹번의 반복에 의하여도 fatigue가 나타나지 않고 잔류분극 20 μC/cm², 항전기장 35 kV/cm, 유전상수 250의 FERAM에 적합한 특성⁵⁾을 갖는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 두가지 대조적 특성을 갖는 PZT와 SBT의 다층구조 즉, PZT/SBT 형태의 박막 캐패시터 제작하여 제작시 각 층의 두께에 따른 전기적 특성 및 강유전 특성을 조사하여 FERAM에 적합한 특성을 얻기 위한 조건을 구하고, 분극 피로 특성을 조사하였다.

2. 실험

기판위에 SBT와 PZT층은 sol-gel spin coating 방법으로 성막하였다. SBT coating sol은 우선 tantalum ethoxide에 2-methoxy-ethanol과 isopentyl acetate를 섞어 가수분해시킨 뒤 bismuth 2-ethylhexanate와 strontium 2-ethylhexanate를 합성하여 제작하였으며⁸⁾, PZT(50/50) coating sol은 lead acetate에 2-methoxyethanol과 zirconium n-propoxide와 titanium isopropoxide를 합성하여 사용하였다⁹⁾. 각층은 solvent로 희석시킨 sol을 4000 rpm으로 기판에 spin casting하고, 400℃에서 baking한 후 500~800℃에서 10분간 열처리하여 성막하였으며, 이 과정의 반복 회수와 coating sol의 농도 조절로 각층의 두께를 변화시켰다. 시료 제작에 사용된 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si로서, 열산화방법으로 산화층이 형성된 Si 기판위에 버퍼층인 Ti를 dc magnetron sputtering 방법으로 50nm 두께로 성막하고 그 위에 하부전극인 Pt를 rf sputtering 방법으로 750nm 두께로 성막¹⁰⁾하여 제작하였다. 캐패시터 상부 전극은 shadow mask를 이용하여 rf sputtering 방법으로 0.3mm 직경의 Pt 전극을 성막하여 사용하였다.

후열처리 온도에 따른 결정성은 XRD (X-Ray Diffraction) 형태 측정으로 조사하였고, 두께 및 단면 형상 구조는 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 조사하였다. 유전상수 및 유전손실은 LCZ meter (NF2322)로 조사하였으며

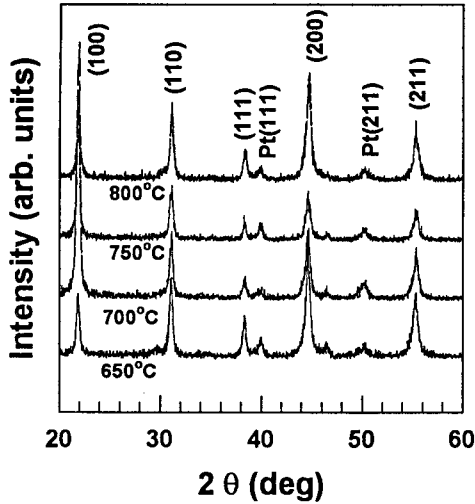


그림 1. 후열처리에 따른 PZT 박막의 XRD 형태.

Fig. 1. XRD patterns of PZT films with the post-annealing temperature.

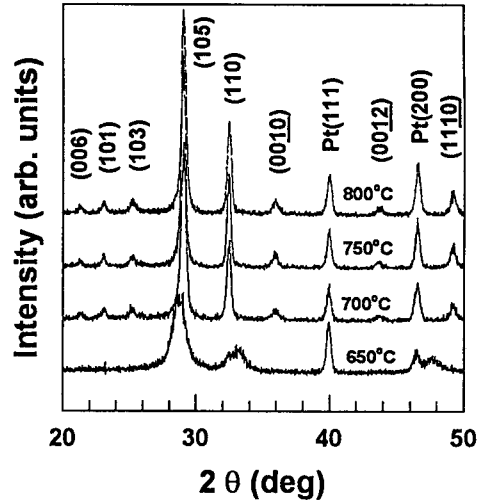


그림 2. 후열처리에 따른 SBT 박막의 XRD 형태.

Fig. 2. XRD patterns of SBT films with the post-annealing temperature.

Ferroelectric Tester (RT66A)를 사용하여 P-E 이력 곡선을 측정하여 잔류 분극, 항전계를 결정하였고, 분극 피로를 측정하였다.

3. 결과 및 논의

일반적으로 PZT 박막과 SBT 박막의 강유전성을 갖기 위한 결정화 온도는 각각 550~650°C, 750~800°C이므로 PZT/SBT 형의 강유전성 박막을 제작하기 위하여는 고온의 열처리 과정이 필요하다. Fig.1과 Fig.2는 각각 650°C 이상의 후열처리에 의한 PZT 박막과 SBT 박막의 결정성의 변화를 XRD로 조사한 결과이다. PZT 박막의 경우 우선 방위가 없는 다결정 형태의 perovskite 단일상을 나타내며 결정성은 후열처리에 거의 의존하지 않는다. SBT 박막의 경우, 700°C부터 강유전상을 나타내며, 이 이상의 온도에서는 결정성의 변화를 보이지 않는다.

Fig.3에는 이들 박막의 후열처리에 의한 유전상수의 변화를 나타내었다. 강유전성 SBT의 경우 유전상수는 200~250 정도로 열처리 온도에 따라 약간 증가하는 경향을 보이며 이는 SBT 결정 grain의 크기가 점차 증가하기 때문으로 이해된다. 반면에 PZT의 경우 70°C에서 최대를 보이며 열처리 온도에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이는 고온의 열처리 과정에서 Pb의 확산이나 휘발에 의하여 Pb 결손에 의한 것으로 보인다.

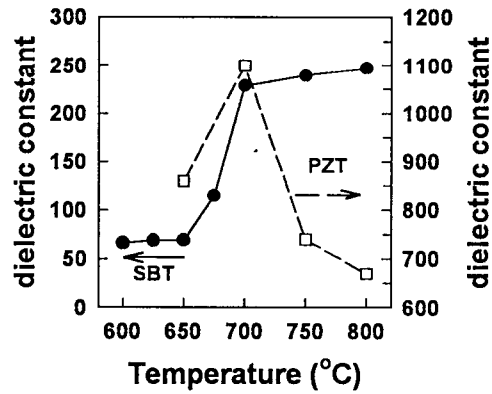


그림 3. 후열처리 온도에 따른 SBT 박막과 PZT 박막의 유전상수.

Fig. 3. Dielectric constant of SBT and PZT film as a function of the post-annealing temperature.

그림 4(a)와 (b)에는 각각 PZT 박막과 SBT 박막의 P-E 이력곡선과 이로부터 구한 열처리 온도에 따른 잔류분극 P_r 과 항전계 E_c 를 나타내었다. PZT의 경우 P_r 과 E_c 모두 열처리 온도에 따라 감소하는 반면, SBT의 경우 P_r 은 증가하고 E_c 는 감소한다.

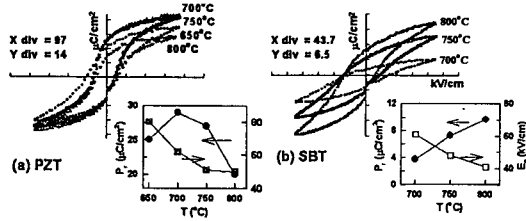


그림 4. 후열처리에 따른 강유전성 (a)PZT 및 (b)SBT 박막의 P-E 이력 특성.

Fig. 4. P-E hysteresis characteristics of ferroelectric (a) PZT and (b) SBT films for the post-annealing temperature.

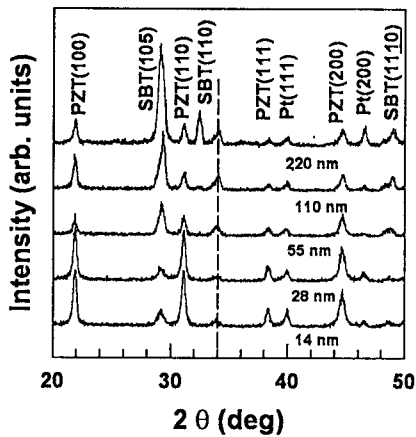


그림 5. PZT/SBT/Pt 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 XRD 형태. PZT 층의 두께는 모두 400 nm 이다.

Fig. 5. XRD patterns of PZT/SBT/Pt films having the different SBT thickness. All the thicknesses of PZT layer are 400 nm.

이러한 PZT와 SBT의 경향성은 각각 그림 3에서 지적한 바와 같은 Pb의 결손 및 SBT 결정 grain의 성장으로 이해할 수 있다.

그림 5는 Pt-coated Si 기판위에 SBT를 성장한 후 그 위에 PZT를 400 nm로 성장하여 750°C에서 10분간 후열처리하여 제작한 PZT/SBT/Pt 다층형 박막의 SBT 두께에 따른 XRD 형태를 나타낸 것이다. $2\theta = 34^\circ$ 의 피크는 그림 1, 2에 나타나지 않으며 이는 Pb 결손의 pyrochlore 상에 대응한다. 따라서 그림 5에서 SBT 층의 두께 증가에 따라 perovskite PZT 피크가 감소하며, pyrochlore

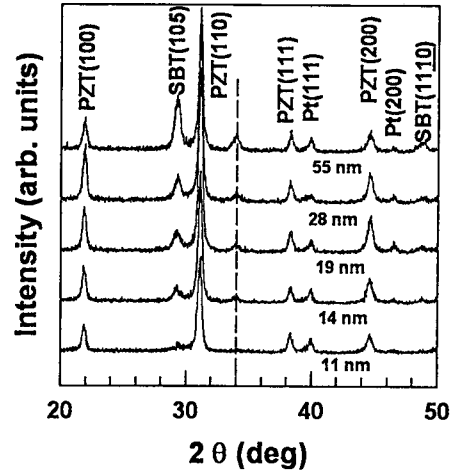


그림 6. SBT/PZT/SBT/Pt 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 XRD 형태. PZT 층의 두께는 모두 400 nm 이다.

Fig. 6. XRD patterns of SBT/PZT/SBT/Pt films having the different SBT thickness. All the thicknesses of PZT layer are 400 nm.

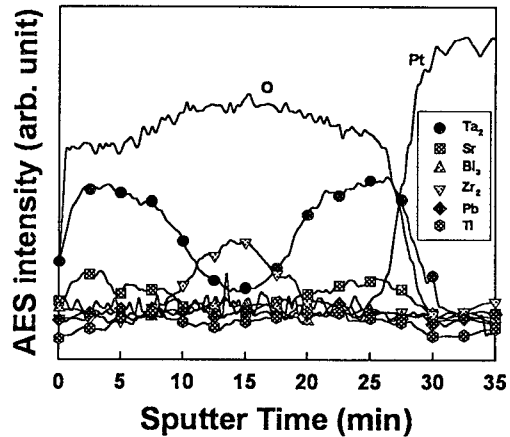


그림 7. SBT(12nm)/PZT(11nm)/SBT(12nm) 박막의 AES 깊이 윤곽

Fig. 7. AES depth profile of SBT(12nm)/PZT(11nm)/SBT(12nm) film.

피크가 증가하는 경향은 열처리시 Pb가 SBT 층을 지나 열적 확산하여 나타난 결과로 이해

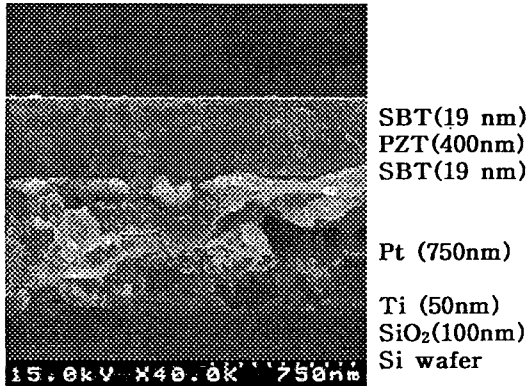


그림 8. SBT/PZT/SBT 박막의 SEM 단면 형상.

Fig. 8. Cross-sectional morphology of SBT/PZT/SBT film observed by SEM.

할 수 있다. 즉, SBT 층의 두께가 증가할수록 Pb의 열적 확산에 의한 평균 농도는 감소하며, 이로 인하여 pyrochlore 상이 나타나며, $2\theta = 29^\circ$ 부근의 pyrochlore 피크는 SBT(105) 피크와 중첩되어 나타나지 않는 것으로 이해된다. 이러한 경향은 그림 6에서와 같이 SBT/PZT/SBT 박막에서도 나타난다.

SBT/PZT/SBT/Pt 박막의 계면 윤곽을 AES (Auger Electron Spectroscopy)로 조사하였고 SEM에 의하여 관측한 결과를 그림 7과 그림 8에 각각 나타내었다. 그림 7에서 계면 상태의 깊이는 4 nm 정도이며 Pb, Bi, Ti

의 열적 확산에 의한 것임을 알 수 있으며, 시료 단면은 grain의 구분이 나타나지 않는 조밀한 형상 구조를 나타낸다.

그림 9는 SBT/PZT/SBT 및 PZT/SBT 다층 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 유전상수를 나타낸 것으로, AES 측정 결과에서 나타나는 상유전상의 계면 상태에 의한 자유전을 층이 강유전층과 병렬로 연결되어 나타나는 결과로 볼 수 있다. 이러한 효과는 PZT/SBT의 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d}{\epsilon} = \frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} + \frac{d_3}{\epsilon_3} \quad (1)$$

여기서 d , d_1 , d_2 , d_3 는 각각 시료 전체, 순수한 PZT, SBT, 계면상태의 두께이며 ϵ , ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 는 이들 각 층의 유전상수이다, 만일, 계면상태가 SBT 층의 두께에 무관하면 시료의 유전상수는 계면상태의 두께에 반비례 ($\epsilon \propto d_3^{-1}$)하는 형태를 보일 것이지만, 그림 8에서의 결과는 SBT 층의 두께에 따라 이보다 더 급격히 유전상수가 감소한다. 따라서 계면상태의 두께는 SBT 층의 두께에 크게 의존하며, Pb 확산에 의한 결과로 이해할 수 있다.

그림 10에 강유전성 PZT/SBT 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 P-E 이력 특성을 나타내었다. 그림 9에서와 마찬가지로 두 시료 모두에서 50nm 이상의 SBT 층이 있는 경우 항전계가 크게 증가하여 강유전성을 나타내지 못한다. 이러한 SBT 층의 한계는 PZT 층의 두께에 따라 결정되며, 이는 PZT 층에서의 Pb의 확산으로 인하여 Pb 결손의 pyrochlore 상을 갖게되는 현상에 기인하며, PZT 층의 두께가 감소하면 강유전성을 갖기 위한 SBT층의 두께는 크게 감소하게 된다.

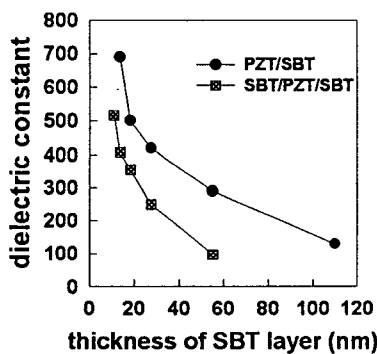


그림 9. SBT/PZT/SBT 및 PZT/SBT 다층 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 유전상수.

Fig. 9. Plot of dielectric constant vs. SBT thickness in SBT/PZT/SBT and PZT/SBT films.

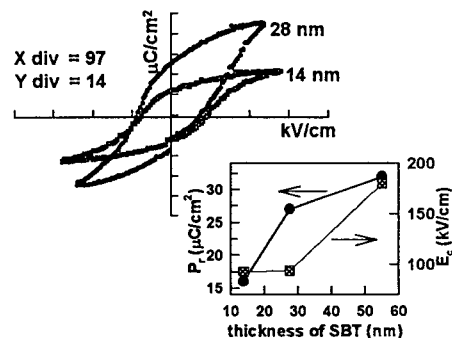


그림 10. 강유전성 PZT/SBT 박막에서 SBT 층의 두께에 따른 P-E 이력 특성.

Fig. 10. P-E hysteresis characteristics of ferroelectric PZT/SBT films with different SBT thickness.

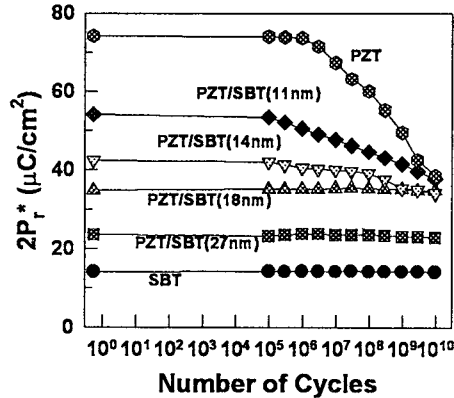


그림 11. SBT 층의 두께가 다른 PZT/SBT 박막의 분극 피로 특성.

Fig. 11. Polarization fatigue characteristics of PZT/SBT films having different SBT thickness.

그림 11에는 SBT 층의 두께가 다른 PZT/SBT 박막의 분극 피로 특성을 나타내었다. 측정에 사용된 bipolar 형의 펄스는 피크 전압이 10V이며, 피크폭은 8.6 μ s이다. 최대분극, P_r^* 의 크기는 유전상수와 같이 SBT 두께에 증가에 따라 감소한다. 반면에 분극 피로의 저항은 SBT 층의 두께 증가에 비례하여 20 nm 이상의 시료에서는 10¹⁰번의 반복에도 피로를 보이지 않는다. 이는 강유전성 SBT 박막에서 결정 grain 사이에 존재하는 비정질 matrix형의 third phase가 분극 피로를 제거하는 요인이 되는 것과 유사하게, PZT/SBT 박막에서도 Pb 확산에 의하여 나타나는 상유전상의 pyrochlore 상이나 비정질의 matrix가 이와 같은 분극 피로 제거 역할을 한 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PZT/SBT 박막 캐패시터를 sol-gel 방법으로 제작하였으며, 유전상수 500, 잔류 분극 16 μ C/cm², 항전계 90 kV/cm의 강유전 특성을 갖는다. 이는 SBT 박막에 대한 값보다 크며, 분극 피로는 10¹⁰ 반복에 대하여 거의 나타나지 않는다. 다층형의 PZT/SBT 박막의 강유전 특성은 Pb 확산에 의한 계면 상태의 생성에 의존하며, 이는 SBT 층의 두께와 연관된다. PZT 박막 제작 시 파잉의 Pb를 첨가하거나 Pb 확산을 막을

수 있는 버퍼 층을 사용하여, PZT/SBT 사이의 계면 상태를 줄일 경우, 유전상수, 항전계, 잔류 분극, 분극 피로 등을 조절할 수 있는 이러한 다층형의 박막 캐패시터를 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

※ 본 연구는 1996년 학술진흥재단의 지방대 육성과제 지원의 일부로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. E. Gnade, S. R. Summerfelt and D. Crenshaw, "Science and Technology of Electroceramic Thin Films"(NATO ASI Series 1995) p.373.
2. H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and Carlos A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl Phys. 34, 5240(1995).
3. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and Carlos A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl Phys. 34, 5233(1995).
4. T. Asuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, Jpn. J. Appl Phys. 34, 5096(1995).
5. H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, Jpn. J. Appl Phys. 34, 5146(1995).
6. D. P. Vijay, Seshu B. Desu, M. Nagata, X. Zhang and T. C. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 361, 3(1995).
7. K. Amanuka, T. Hase and Y. Miyasaka, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 361, 21(1995).
8. K. B. Lee, S. K. Cho, J. Vac. Sci. & Tech., (1996) submitted.
9. K. B. Lee, S. K. Cho, J. Mat. Sci., (1996) submitted.
10. 이광배, 이병로, 이경행, 응용물리 7, 471(1994).