

## RF Sputtering method를 이용한 Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스 박막의 구조적 특성

남성필\*, 이상철\*, 임성수\*, 이성갑\*\*, 이영희\*  
\*광운대학교 전자재료공학과, \*\*서남대학교

### The structural Properties of the Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics Thin Films by RF Sputtering method

\*Sung-Pill Nam, \*Sang-Chul Lee, \*Sung-su Lim, \*\*Sung-Gap Lee, \*Young-Hie Lee  
\*Kwangwoon Univ., \*\*Seonam Univ.

**Abstract** - The Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>[PZT(70/30)] thin films were fabricated on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by RF sputtering method. The effects of Ar/O<sub>2</sub> ratio on the structural and dielectric properties of PZT thin films were investigated. In the case of the PZT thin films deposited with condition of 50/50(Ar/O<sub>2</sub>) ratio, the grain of the PZT thin films were fine and uniform. Increasing of O<sub>2</sub> ratio, the dielectric constant was increased. In this case the dielectric constant and dielectric loss of PZT thin films were about 627 and 0.010, respectively.

#### 1. 서 론

반도체 산업의 발전에 따라 고용량의 메모리소자 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 DRAM 분야에서는 Gbit 규모의 메모리 소자 연구에 많은 연구가 진행되고 있으나 기존에 사용하던 SiO<sub>2</sub> 등의 캐패시터의 유전체 재료로는 두께에 따른 유전율의 제한을 받고 있다. [1], [2] 이러한 유전체 재료를 대체하기 위해 높은 유전율을 가지면서 안정적인 유전특성을 가지는 세라믹 유전체 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 상용화에 근접한 것으로 알려져 있다. [3]

DRAM 분야에서의 캐패시터에 유전체를 대체하기 위해 연구중인 유전체로서는 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT), (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>[PLZT] 등의 PZT 계열의 유전체와 BaTiO<sub>3</sub>(BT)와 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>(BST) 등의 BT 계열의 유전체로 나눌 수가 있다. 그 중에서도 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)는 높은 유전율과 높은 잔류 분극 그리고 낮은 항전계를 갖는 물질로써 micro electro mechanical system(MEMS), ferroelectric random access memory(FRAM) 등의 소재로써 주목을 받고 있다. [4] 하지만 기존에 사용되던 금속전극에 따른 유전율의 감소 및 누설전류, 피로특성 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 박막 내부 및 박막과 전극간의 계면에서 발생하는 산소결함에 의한 것으로 알려져 있으며, 공정상의 식각에 대한 문제점을 야기시키고 있다. 이에 따라 산화물 전극을 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 산화물 전극의 사용은 금속전극에 비해 식각의 문제점은 해결하였으나, 산소결함에 따른 유전특성 및 전기적 특성에 대한 문제점을 가지고 있다. [5]

따라서 본 연구에서는 Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>[PZT(70/30)] 세라믹스 타겟을 제조하여 RF Sputtering method를 이용하여 Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>[PZT(70/30)] 박막을 증착하였다. 이때 산소비에 따른 박막특성을 조사하기 위해 공정조건 중에 Ar/O<sub>2</sub>비를 50/50, 70/30, 90/10으로 변화시켰으며, 이에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구조적 특성과 주파수에 따른 유전특성을 조사하여 DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터 유전체 재료 응용가능성에 대해 고찰하였다.

#### 2. 실 험

#### 2.1 타겟 및 PZT 박막 제조

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여 Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>[PZT(70/30)] 벌크 세라믹스를 일반 소성법으로 제조하였다. 출발원료는 PbO(순도 99.9%), ZrO<sub>2</sub>(순도 99.9%), TiO<sub>2</sub>(순도 99.9%)를 조성식에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 불밀 과정을 통해 혼합하였으며, Hot magnetic Stirrer를 사용하여 magnetic bar로 혼합·건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합 분쇄를 하고 알루미늄 도가니에 넣어 700°C에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소한 시료의 소결성을 향상시키기 위해 시편에 소결제로서 폴리비닐(PVA) 5wt%를 첨가하여 혼합한 후 성형 밀도를 높이기 위해 100mesh의 체로 체치기를 하였다. 소결제를 첨가한 시료는 원통형 금형( $\phi=12$ inch)에 분말을 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한 후, 300°C/hr.의 승온 속도로 성형한 시료를 1200°C의 소결온도에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

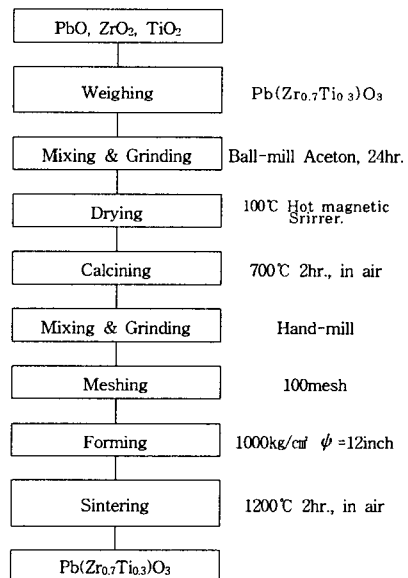


그림 1. PZT(70/30) 세라믹스 타겟의 제조공정

제조한 PZT(70/30) 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si의 기판 위에 RF sputtering method를 이용하여 PZT 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은 5×10<sup>-3</sup>(Torr)였고, RF Power는 90W, 증착 시간은 60 [min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해 Ar/O<sub>2</sub> 비를 50/50, 70/30, 90/10으로 변화하였다. 제조한 PZT 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부전극으로 Au

를 증착하였고 증착시 상부전극을 dot( $\phi=1\text{mm}$ )로 메탈 마스크를 이용하여 형성하였다 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을 위해 공기 중에서 600℃, 1시간동안 후 열처리를 하였다. 각각의 PZT 박막에 증착조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. PZT(70/30) 박막의 증착 조건

타겟	Pb(Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> )O <sub>3</sub> (bulk)
기판	Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si
RF Power	90[W]
증착 압력	$5 \times 10^{-3}$ [Torr]
증착시간	90[min.]
Ar/O <sub>2</sub>	50/50, 70/30, 90/10
열처리 온도	600 [℃]

## 2.2 측정

Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(70/30) 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM으로 조사하였다. 전극 형성된 PZT(70/30) 박막의 주파수에 따른 유전특성은 LCR-미터(AG4311B)를 사용하여 측정한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(70/30) 박막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 박막에서 perovskite 상의 (100), (110), (002) 피크가 나타났으며, 90/10에서 증착한 PZT(70/30) 세라믹스 박막의 경우 pyrochlore 상의 (222)피크가 명확하게 나타났다. 산소비의 감소에 따라 perovskite 상인 (101), (002), (112)피크와 pyrochlore 상의 (220)의 회절 강도는 증가하였으며, (100)피크는 감소하였다. 이러한 현상은 세라믹스 박막을 형성하는데 요구되는 산소비의 감소에 따라 perovskite 상의 형성보다 적은 산소 결합수를 가지는 pyrochlore 상의 형성은 보다 잘 진행되어 나타난 것으로 생각된다. 또한 이러한 pyrochlore 상의 형성에 의한 (100)상 형성이 억제되고 왜곡되어 (100)상인 (102), (112)상에서 재결정화 된 것으로 생각된다.

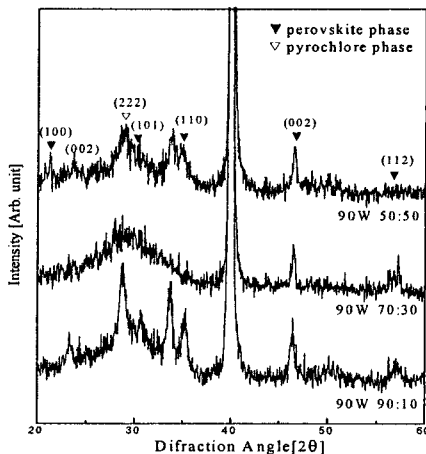
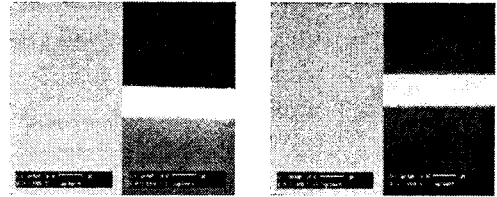


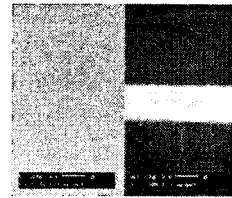
그림 2. Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(70/30)박막의 X-선 회절모양

그림 3은 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(70/30) 박막의 단면의 미세구조를 나타내고 있다. Ar/O<sub>2</sub>비가 50/50에서 증착한 PZT(70/30)의 경우에는 하부전극 Pt와 명확한 계면을 나타내고 있다. 하지만, 산소비의 감소에 따라 PZT(70/30)과 하부전극과의 계면이 명확하게 나타나지 않는다. 이는 산소비의 감소에 따라 pyrochlore 상이 형성되고 이에 따라 PZT상은 형성하지 못한 원소들이 Pt층으로 확산되어 나타나는 것으로 생각된다. PZT(70/30) 세라믹스 박막의 두께는 4000Å이었다.



(a) 90W 50:50

(b) 90W 70:30



(c) 90W 90/10

그림 3. Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(70/30) 박막의 미세구조

그림 4와 5는 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 PZT(30/70) 세라믹스의 주파수에 따른 유전 상수 및 유전 손실을 나타내고 있다. 주파수의 증가에 따라 유전상수는 다소 감소하였으며, 유전 손실은 3% 이내의 안정적인 값을 나타내었다. 산소비의 감소에 따라 유전상수는 감소하였으며, Ar/O<sub>2</sub>비가 90/10에서 증착한 PZT(70/30)의 경우 가장 낮은 유전 손실을 나타내었다. 이는 pyrochlore 상에 비해 perovskite 상의 유전상수가 높기 때문에 Ar/O<sub>2</sub>비가 50/50인 PZT(70/30) 세라믹스의 유전 상수가 가장 높게 나타난 것으로 생각된다. 그러나, 유전 손실에서는 perovskite 상과 pyrochlore 상이 잘 결합되어진 Ar/O<sub>2</sub>비의 90/10에서 증착한 PZT(70/30) 세라믹스가 가장 낮게 나타난 것으로 생각된다.

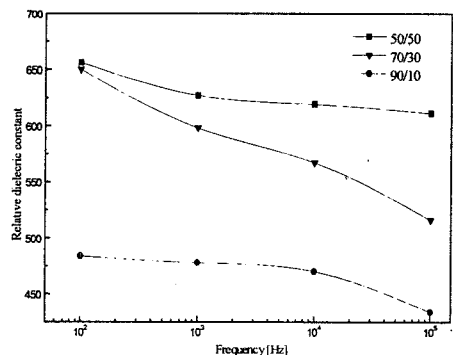


그림 4. 주파수에 따른 PZT(70/30) 박막의 유전상수

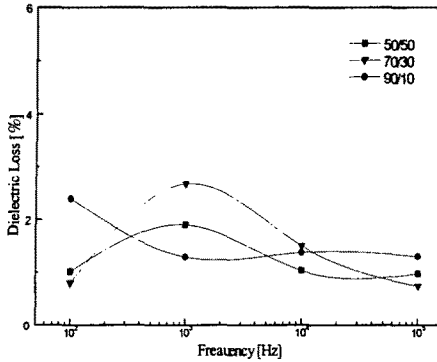


그림 5 주파수에 따른 PZT(70/30) 박막의 유전손실

### 3. 결 론

일반소성법으로 제조한  $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$  [PZT(70/30)] 타겟으로, PZT(70/30) 박막을 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 Ar/O<sub>2</sub>비를 달리하여 증착하였으며, 다음과 같은 박막의 구조적, 유전적 특성을 얻었다.

1. 산소의 비의 증가에 따라 perovskite 상인 (101), (002), (112) 피크와 pyrochlore 상의 (220)의 회절강도는 증가하였고 (100)피크는 감소하였다.
2. Ar/O<sub>2</sub>의 비가 50/50에서 증착한 PZT(70/30)의 경우에는 하부전극 Pt와 명확한 계면을 나타내고 있다.
3. Ar/O<sub>2</sub>의 비가 50/50에서 증착한 PZT(70/30) 박막의 유전상수는 627의 높은 유전율과 2%이하의 낮은 유전손실의 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 Ar/O<sub>2</sub>의 비가 50/50에서 증착한 PZT(70/30) 세라믹스 박막은 perovskite 구조 및 안정적인 전극과의 계면 특성과 우수한 유전특성을 나타내었으며, DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터의 유전체 재료로서 응용이 가능할 것으로 생각한다.

### [참 고 문 헌]

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64- and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, 1989.
- [2] W. P. Noble, K. Wakino and K. Minai, "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, pp. 45, 1985.
- [3] M. Azuma and O. Renault, "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp. 109, 1992.
- [4] Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. Shepherd, "Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM applications", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 39, p. 2044, 1992.
- [5] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures, Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, p. 239, 1993.