

Ar/O₂ 비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 유전 특성

남성필*, 이상철*, 이상현**, 이성갑***, 배선기****, 이영희*
 *광운대학교 전자재료공학과, **선문대학교, ***서남대학교, ****인천대학교

The dielectric properties of the PZT(30/70)/(70/30) heterolayered thin films with Ar/O₂ rates

Sung-Pill Nam*, Sang-Chul Lee*, Sang-Heon Lee**, Sung-Gap Lee***, Seon-gi Bae****, Young-Hie Lee*
 *Kwangwoon Univ., **Sunmoon Univ., ***Seonam Univ., ****Inchon Univ.

Abstract - The Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃/Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃ [PZT(30/70)/(70/30)] heterolayered thin films were deposited by RF sputtering method on the Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate. Sputter gas ratio(AR/O₂) was changed form 90/10 to 50/50. The structural properties and electrical properties of the PZT(30/70)/(70/30) heterolayered thin films were studied.

The relative dielectric constant and dielectric loss at 100Hz of the PZT(30/70)/PZT(70/30) heterolayered thin films with Ar/O₂(80/20) ratio were about 982 and 0.036, 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 SiO₂ 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)O₃[PZT], (Pb,La)(Zr,Ti)O₃[PLZT] 등의 PZT 계열의 유전체와 BaTiO₃[BT]와 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 등의 BT 계열의 유전체로 나눌 수가 있다. 그 중에서도 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)는 높은 유전율과 높은 잔류 분극 그리고 낮은 항전계를 갖는 물질로써 micro electro mechanical system(MEMS), ferroelectric random access memory(FRAM) 등의 소재로서 주목을 받고 있다.[4] [5]

따라서 본 연구에서는 Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃[PZT(30/70)] 세라믹스 타겟과 Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃[PZT(70/30)]세라믹스 타겟을 각각 제조하여 RF Sputtering method를 이용하여 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막을 증착하였다. 이때 산소비에 따른 박막특성을 조사하기 위해 공정조건 중에 Ar/O₂비를 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50으로 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. 실험

2.1 타겟 및 PZT 박막 제조

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여 Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃와 Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 PbO(순도 99.9%), ZrO₂(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%)

를 각 조성식에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 불릴 과정을 통해 혼합하였으며, Hot magnetic Srirrer를 사용하여 magnetic bar로 혼합·건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합 분쇄를 하고 알루미늄 도가니에 넣어 700℃에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소한 시료의 소결성을 향상시키기 위해 시편에 소결체로서 폴리비닐(PVA) 5wt%를 첨가하여 혼합한 후 성형 밀도를 높이기 위해 100mesh의 체로 체치기를 하였다. 소결체를 첨가한 시료는 원통형 금형(Φ=12inch)에 분말을 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 300℃/hr.의 승온속도로 성형한 시료를 1100℃와 1150℃의 소결온도에서 4시간 동안 소결하였다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

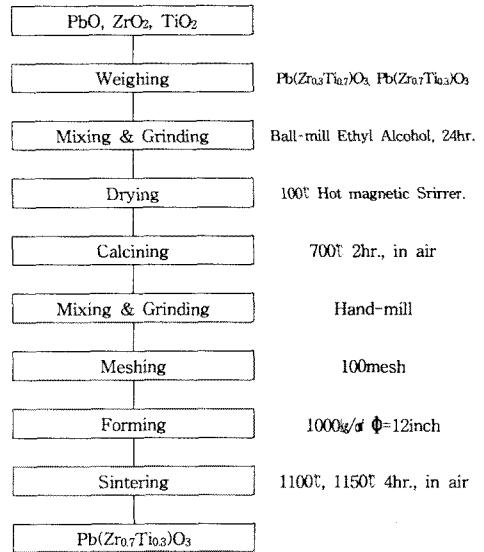


그림 1. Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃과 Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃ 세라믹스 타겟의 제조공정

제조한 PZT(30/70)와 PZT(70/30) 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/TiO₂/SiO₂/Si의 기판 위에 RF sputtering method를 이용하여 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은 5×10⁻³[Torr]였고, RF Power는 100W, 증착 시간은 60[min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해 Ar/O₂ 비를 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50으로 변화를 주어 증착하였다. 제조한 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부전극으로 Au를 증착하였고 증착시 상부전극은 dot(Φ=1μm)로 메탈마스크를 이용하여 MFM(metal-ferroelectric-metal)을 형성하였다. 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을

위해 공기 중에서 550℃, 30분동안 후열처리를 하였다. 각각의 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막에 증착조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. PZT(30/70)/(70/30) 박막의 증착 조건

Target	Pb(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₃ , Pb(Zr _{0.7} Ti _{0.3})O ₃ [bulk]
Substrate	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Target-substrate distanc	70 [mm]
Base pressure	3 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Sputtering pressure	5 × 10 ⁻³ [Torr]
Deposition time	60 [min.]
RF power	100 [W]
Gas flow rate(Ar/O ₂)	90/10, 82/20, 70/30, 60/40 50/50

2.2 측정

Ar/O₂비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM과 AFM으로 조사하였다. 또한 깊이에 따른 분석을 AES를 통하여 측정하였고, 전극 형성된 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 주파수에 따른 유전특성은 Impedence Analyser (HP4192)를 사용하여 측정된 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ar/O₂비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다.

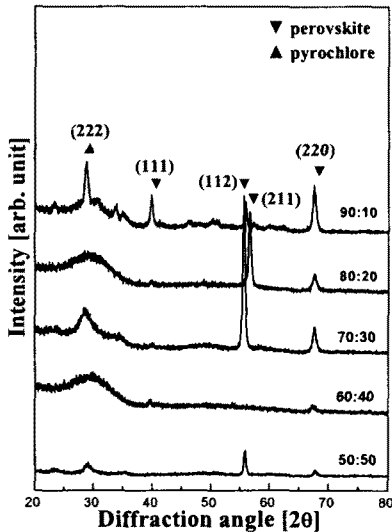


그림 2. Ar/O₂비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 X-선 회절모양

모든 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막에서 이차상 및 미반응 물질이 없는 다결정성의 PZT 상이 나타났고, 상부에 위치한 PZT(30/70)은 전형적인 tetragonal 상을 가진 X-선 회절 모양을 나타내었으며, perovskite 상의 (220) 피크의 회절강도가 산소의 증가로 인해 감소를 나타내고

있으며, pyrochlore 상인 (222), (111) 피크의 회절강도는 산소의 비가 커짐에 따라 감소하였다. Ar/O₂의 비가 80/20에서 70/30으로 산소의 비가 증가하게 되면, 결정의 방향성이 (211)에서 (112)로 변화되었으며, 이것은 BaTiO₃의 경우에서도 Ar/O₂의 비가 100/0에서 70/30으로 변할 때, 결정의 방향성이 (100)에서 (111)로 변화하고 유전율이 증가하며 누설 전류가 증가한다는 연구결과가 있었다.[6] 이러한 결정의 방향성의 변화는 유전을 및 유전 손실에 영향을 줄 것으로 사료된다.

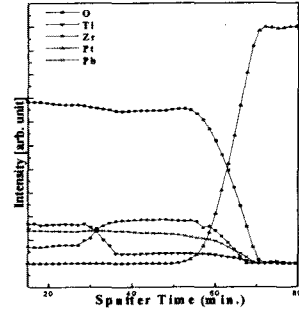


그림 3. PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 depth-profile (Ar/O₂ = 90/10)

그림 3은 깊이에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 AES 분석을 나타낸 것이다. 박막의 깊이 방향으로 Zr과 Ti 원소의 분포 패턴은 각 PZT층의 조성비 변화에 대응하는 변화는 나타내고 있으며, 계면에서 PZT(70/30)과 PZT(30/70)의 혼합상이 형성되었다. 각각 Zr과 Ti 피크가 높은 영역은 PZT(30/70)과 PZT(70/30)층에 대응하며, 각각 PZT(30/70)과 PZT(70/30) 층의 구분이 명확히 나타나고 있다.

그림 4는 박막의 단면구조와 결정립과 표면 거칠기를 SEM과 AFM을 이용하여 나타내었다.

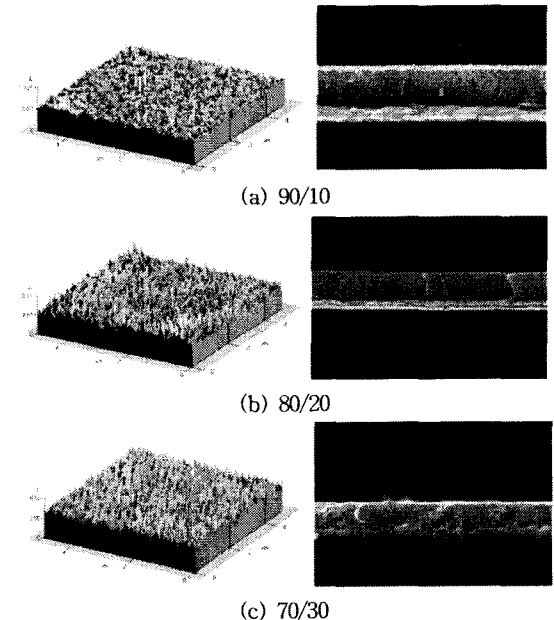


그림 4. Ar/O₂비에 따른 AFM 분석과 단면 구조

산소가 증가하면서 표면의 거칠기가 감소하였으나, Ar/O₂의 비가 50/50일 경우 표면의 거칠기가 매우 크게 증가하였다. Ar/O₂의 비가 80/20일 경우 rms roughness는 48.1Å이었다. 또한 단면구조에서는 산소의 비가 증가할수록 덜 치밀하고 결함이 많아 보이며 이러한 결함은 주위

에 공간 전하층을 형성하며, 유전 특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

3. 결 론

일반소성법으로 각각 제조한 $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3[PZT(30/70)]$ 과 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3[PZT(70/30)]$ 타겟으로, PZT (30/70)/(70/30) 이중층 박막을 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 Ar/O₂ 비를 달리하여 증착하였으며, 다음과 같은 박막의 구조적, 유전적 특성을 얻었다.

- (1) 산소의 비가 증가함으로써, pyrochlore 상 (220)과 perovskite 상 (200)의 회절강도는 감소하였으며, Ar/O₂의 비가 80/20에서 70/30으로 변할 때, 결정의 방향성이 (211)에서 (112)로 변화하였다.
- (2) Depth profile의 분석 결과, PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막은 Zr과 Ti의 조성비에 따라 명확한 PZT(30/70)과 PZT(70/30) 층을 구분할 수 있었으며, 또한 PZT(30/70)/(70/30)층과 하부전극간의 계면에서는 Pt나 Pb의 확산이 없는 우수한 계면 특성을 나타내었다.
- (3) 표면 형상 및 거칠기는 산소의 비가 증가함에 따라 개선되었으며, 박막의 평균 두께는 약 480nm이다.
- (4) 인가주파수가 증가함에 따라, 유전상수가 증가하는 유전 분산 특성이 나타났으며, Ar/O₂의 비가 80/20일 경우 순수한 PZT보다 높은 982의 높은 유전 상수값과 0.036 유전손실 값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 Ar/O₂의 비가 80/20에서 증착한 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 세라믹스 박막은 perovskite 구조 및 균일한 증착과 안정적인 전극과의 계면 특성, 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. Renoult, "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.
- [6] 안재민, 최덕균, 김영호, "RF magnetron 스퍼터링법으로 BaTiO₃ 박막 증착시 O₂/Ar비가 박막의 특성에 미치는 영향", 요업학회지, 31(8), 886(1994)

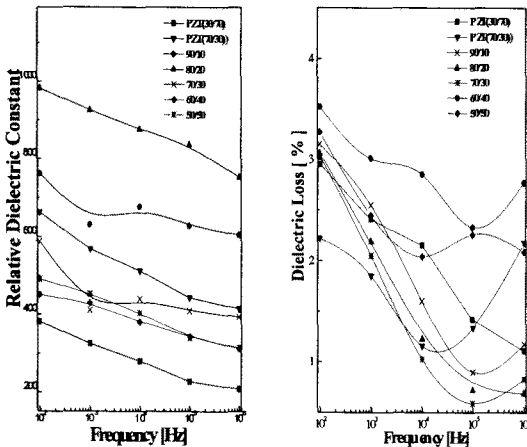


그림 5. Ar/O₂비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 유전상수 및 유전손실

그림 5는 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 인가 주파수 변화에 따른 유전 상수 및 유전 손실을 나타낸 것이다. 인가주파수가 증가할수록 시편 내부의 공간 전하의 이동이 억제되며 쌍극자 회전자 마찰력의 증대에 따른 유전 상수의 감소와 유전 손실이 증가하는 전형적인 유전분산(dielectric dispersion) 현상을 보였다. 이는 PZT와 전극 계면층의 직렬 저항 성분 에 의한 것으로 알려져 있다. 특성이 관찰되었다.

100Hz 측정 주파수에서 유전율값은 Ar/O₂비가 80:20일 때, 982의 높은 유전율을 나타내고 있다. 이것은 순수한 PZT보다 높은 값으로, 산소의 비가 증가하면서, pyrochlore 상이 감소하면서 또한 perovskite 상이 감소하기 때문에 유전율은 산소의 아르곤의 비가 80:20일 경우 가장 높은 값을 나타내고 있다. 또한, Ar/O₂의 비가 80/20에서 70/30으로 산소의 비가 증가하게 되면 유전율이 급속히 감소하게 되는데, 이것은 결정의 방향성이 (211)에서 (112)로 변화로 인해 유전율 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

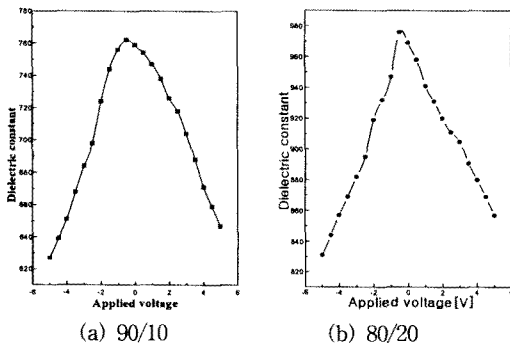


그림 6. Ar/O₂비에 따른 PZT(30/70)/(70/30) 이중층 박막의 C-V 특성

그림 6은 Ar/O₂의 비가 90/10과 80/20일 경우 C-V 특성을 나타내고 있다. 이중층 박막에서 유전 상수가 인가 전압에 따른 전형적인 비선형 유전체의 특성을 나타내고 있다. C-V 곡선은 인가 전압에 대해 왼쪽으로 이동된 비대칭성을 나타내고 있으며, 이는 박막 제조시 상부전극과 하부전극의 열처리 공정의 차이에 의해 PZT 박막과 전극의 계면에 분포하는 공간전하에 의한 내부바이어스 영향으로 사료된다.