

# RF 스퍼터링법으로 제조한 PZT 이종층 박막의 유전 특성

남성필, 이상철, 배선기\*, 이영희  
광운대학교, 인천대학교\*

## The Dielectric Properties of the PZT Heterolayered Thin Films Prepared by RF Sputtering Method

Sung-Pill Nam, Sang-Chul Lee, Seon-Gi Bae\*, Young-Hie Lee  
Kwangwoon University, Incheon University\*

### Abstract

The  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$  [PZT(4060)/(6040)] heterolayered thin films were deposited by RF sputtering method on the Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The effects of the structural and dielectric properties of PZT heterolayered thin films were investigated. The MFM(Metal Ferroelectric Metal) type capacitors were made using the PZT(6040)/(4060) heterolayered thin films deposited with optimum deposition condition. An enhanced dielectric property was observed in the PZT(4060)/(6040) thin films. Investigating the dielectric constant and dielectric loss characteristics, the application for the next-generation dielectric thin films and memory devices were studied.

**Key Words :** PZT(4060), PZT(6040), PZT(4060)/(6040), heterolayer, thin films

### 1. 서론

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 유전 특성을 가지는 세라믹 유전체 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 상용화에 근접한 것으로 알려져 있다.[3]

DRAM 분야에서의 캐패시터에 유전체를 대체하기 위해 연구중인 유전체로서는  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT],  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PLZT] 등의 PZT 계열의 유전체와  $\text{BaTiO}_3$ [BT]와  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ [BST] 등의 BT 계열의 유전

체로 나눌 수가 있다. 그 중에서도  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT)는 Zr/Ti 조성비에 따라 서로 다른 결정구조와 전기적 특성을 갖고, 특히 두 상이 공존하는 MPB(morphotropic phase boundary)영역에서는 분극 과정에서 전기 쌍극자가 재배열 할 수 있는 결정학적 방향이 많아 분역의 재배열이 용이하므로 높은 유전율값을 가질수가 있다. PZT를 박막형태로 메모리 소자에 적용하기 위해서는 Zr/Ti의 화학양론적 제어가 매우 중요하다.[4]

본 연구에서는  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ [PZT(4060)] 세라믹스 타겟과  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ [PZT(6040)]세라믹스 타겟을 각각 제조하고 RF Sputtering method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 이종층 박막을 증착하였다. 증착한 PZT(4060)과 PZT(6040) 박막을 PZT(4060)/(6040) 이종층 박막과 비교하여 이에 따른 결정 성장 및 계면

특성 등의 구조적 특성과 주파수에 따른 유전특성을 조사하여 DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터 유전체 재료로서의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 타겟 및 PZT 박막 제조

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여  $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 와  $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$  벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발 원료는  $PbO$ (순도 99.9%),  $ZrO_2$ (순도 99.9%),  $TiO_2$ (순도 99.9%)를 각 조성식에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼밀 과정을 통해 혼합하였으며, Hot magnetic Srrirrer를 사용하여 magnetic bar로 혼합· 건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합·분쇄를 하고 알루미늄 도가니에 넣어  $700^{\circ}C$ 에서 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( $\phi=2inch$ )에 분말을 넣고  $1000kg/cm^2$ 의 압력으로 성형한 후,  $300^{\circ}C/hr$ 의 승온 속도로 성형한 시료를  $1200^{\circ}C$ 의 소결온도에서 4시간 동안 소결하였다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

### 2.2 PZT 박막 제조

제조한 PZT(4060)와 PZT(6040) 세라믹스 타겟을 이용하여  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 의 기판 위에 RF sputtering method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은  $3 \times 10^{-3}$ [Torr], RF Power는 100W, 증착 시간은 60[min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해  $Ar/O_2$  비를 80/20으로 고정하여 증착하였다. 제조한 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부전극으로 Ag를 증착하였고, 증착시 상부전극은 dot( $\phi=1mm$ )로 메탈마스크를 이용하여 MFM(metal-ferroelectric-metal)을 형성하였다. 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을 위해 공기 중에서  $600^{\circ}C$ , 10분동안 후열처리를 하였다. 각각의 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막에 증착조건을 표 1에 나타내었다.

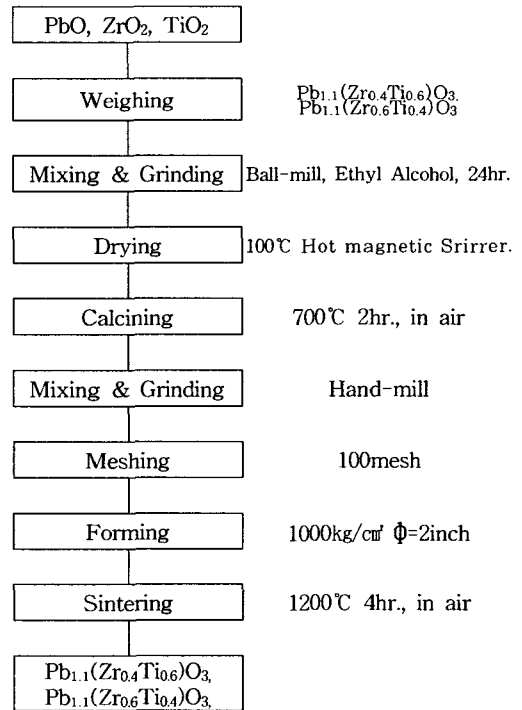


그림 1.  $Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 과  $Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$  세라믹스 타겟의 제조공정

표 1. PZT(4060)/(6040) 박막의 증착 조건

Target	$Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ $Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ [bulk]
Substrate	Pt/ $TiO_2$ / $SiO_2$ /Si
Target-substrate distance	70 [mm]
Base pressure	$5 \times 10^{-6}$ [Torr]
Sputtering pressure	$3 \times 10^{-3}$ [Torr]
Deposition time	60 [min.]
RF power	100 [W]
Gas flow rate( $Ar/O_2$ )	80/20

### 2.2 측정

PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM과 AFM으로 분석하였다. 전극이 형성된 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 주파수에

다른 유전특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 순수한 PZT(4060), PZT(6040)과 이중층 박막 PZT(4060)/(6040)의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 시편에서 페로브스카이트 상과 파이로클로 상이 함께 존재하며, PZT(4060)/(6040) 이중층 박막에서는 (200) 피크가 새로이 나타났으며, (112) 피크의 회절강도는 증가되었다. 34°, 37° 부근의 피크는 PbO, ZrO<sub>2</sub> 등의 성분원소 및 PbTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 파이로클로상 등의 피크들이 존재하였다. 이것은 기판 온도가 상대적으로 낮아 각 원소간의 반응이 불완전하여 성분원소, 중간상 및 파이로클로상 등의 피크로 인해 유전율 및 유전손실에 영향을 줄 것으로 사료된다.

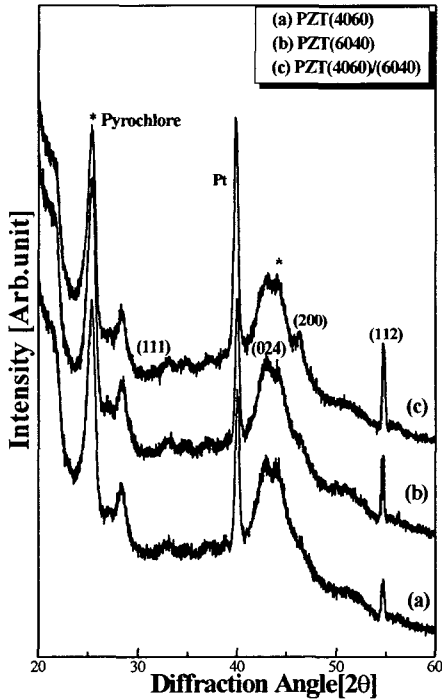


그림 2. PZT 박막의 X-선 회절모양  
표 2는 결정립 크기 및 표면 거칠기 변화를 관찰 하고자 5×5μm 면적에서 얻은 이미지의 거칠기값을

나타내었다. PZT 박막의 단면구조와 표면 거칠기는 SEM과 AFM을 이용하여 그림 3에 보여주었고 있다. 모든 PZT 박막의 두께는 SEM을 통하여 200nm임을 확인하였다.

표 2. PZT 박막의 표면 거칠기

roughness thin film	rms roughness	Average roughness
PZT(4060)	12.1 Å	8.96 Å
PZT(6040)	9.50 Å	7.49 Å
PZT(4060)/(6040)	10.6 Å	8.19 Å

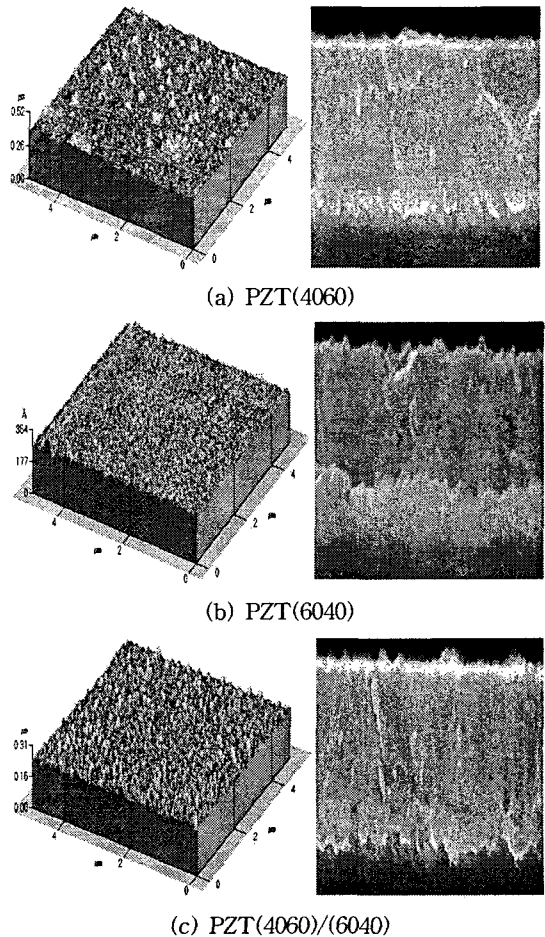
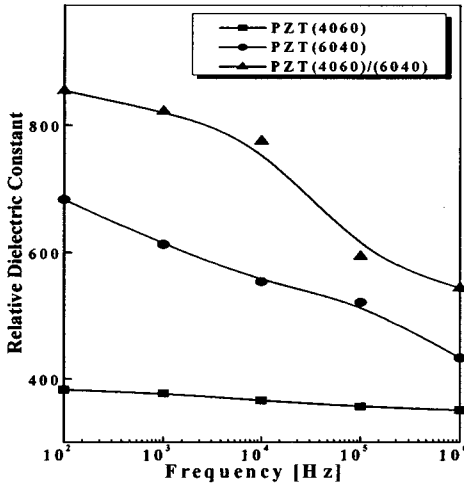


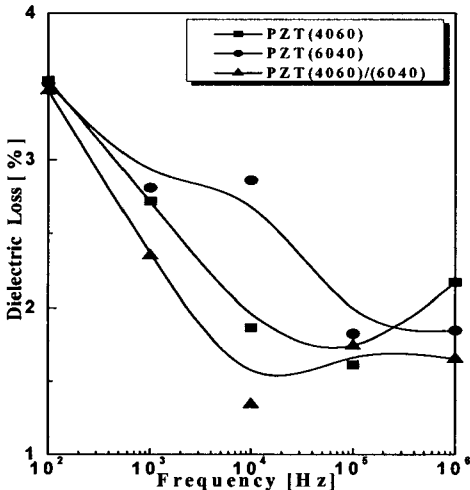
그림 3. PZT 박막의 AFM과 단면 구조

그림 4는 주파수에 따른 PZT 박막의 유전율과 유전손실의 특성을 나타내고 있다. 모든 PZT 박막에서 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내며, 유

전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 1MHz에서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 1MHz 부근에서 배향분극의 소멸에 의한 유전흡수 현상에 기인한 것으로 사료된다. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전율은 100Hz에서 854의 높은 유전상수와 0.5~3.4%의 유전손실값을 나타내고 있다.



(a) Dielectric constant



(b) Dielectric loss

그림 4. 주파수에 따른 PZT 박막의 유전상수 및 유전손실

#### 4. 결론

Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막을 증착하였으며, 다음과 같은 박막의 구조적, 유전적 특성을 얻을 수 있었다.

- (1) PZT(4060)/(6040) 이중층 박막에서는 (200)피크가 새로이 나타났으며, (112) 피크의 회절 강도는 증가되었다.
- (2) 표면 형상 및 거칠기는 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막에서 개선되었으며, 박막의 평균 두께는 약 200nm이다.
- (3) 인가주파수가 증가함에 따라, 유전상수가 증가하는 유전 분산 특성이 나타났으며, 100Hz에서 순수한 PZT(4060)과 PZT(6040)박막보다 높은 854의 높은 유전상수와 0.034 유전손실 값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 PZT(4060)/(6040) 이중층 세라믹스 박막은 perovskite 구조 및 균일한 증착과 우수한 유전특성을 나타내었으며, DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터의 유전체 재료로서 응용이 가능할 것으로 생각한다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(R-2003-B-444) 주관으로 수행된 과제의 일부임.

#### 참고 문헌

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64-and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS RAMs". 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