

# Sol-Gel 법을 이용한 PLT(28) 박막의 제작과 특성

강성준<sup>\*</sup> · 정양희<sup>\*\*</sup> · 류재흥<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>여수대학교 반도체학과

<sup>\*\*</sup>여수대학교 전기공학과

## Preparation and Characteristics of PLT(28) Thin Film Using Sol-Gel Method

Seong-jun Kang<sup>\*</sup> · Yang-hee Joung<sup>\*\*</sup> · Jae-hung Yoo<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Semiconductor Materials and Devices, Yosu National University

<sup>\*\*</sup>Dept. of Electrical Engineering, Yosu National University

<sup>\*\*\*</sup>Dept. of Computer Engineering, Yosu National University

E-mail : sjkang@yosu.ac.kr

### 요 약

Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>TiO<sub>3</sub> (PLT(28)) 박막을 sol-gel 법을 이용하여 제작한 후, 그 특성을 조사하여 ULSI DRAM 의 캐패시터 절연막으로서의 적용 가능성을 연구하였다. Sol-gel 법의 출발 물질로는 acetate 계를 사용하였다. TGA-DTA 분석을 통하여 PLT(28) 박막의 sol-gel 법에 의한 공정 조건을 확립하였다. 매 coating 후 350℃ 에서 drying 하고, 마지막으로 650℃ 에서 annealing 하여 100% perovskite 구조를 가지는 치밀하고 crack 이 없는 PLT(28) 박막을 얻었다. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 PLT(28) 박막을 형성하여 전기적 특성을 측정하였다. 그 결과 유전 상수와 누설전류밀도가 각각 936 과 1.1μA/cm<sup>2</sup> 으로 측정되었다.

### ABSTRACT

We fabricated the Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>TiO<sub>3</sub> (PLT(28)) thin film successfully by using the sol-gel method and characterized it to evaluate its potential for being utilized as the capacitor dielectrics of ULSI DRAMs. In our sol-gel process, the acetates were used as the starting materials. Through the TGA-DTA analysis, we established the excellent fabrication conditions of the sol-gel method for the PLT(28) thin film. We obtained the dense and crack-free PLT(28) thin film of 100% perovskite phase by drying at 350℃ after each coating and final annealing at 650℃. Electrical properties of PLT(28) thin film were measured through formation on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate and its dielectric constant and leakage current density were measured as 936 and 1.1μA/cm<sup>2</sup>, respectively.

### 키워드

Sol-Gel, PLT(28), 유전상수, 누설전류밀도, DRAM

### 1. 서 론

DRAM 의 고집적화에 있어서 가장 중요한 것은 capacitor 의 용량을 적정값 이상 유지시켜 soft error rate 가 적고 고성능이며 신뢰성 높은 제품을 실현시키는 것이다. 이를 위해서는 dielectric film 의 두께를 감소시키거나 capacitor 의 면적을 증가시키는 방법이 있는데 이는 여러 가지 문제점을 내포하고 있어 그 사용에 제약성이 있다. 따라서 비유전율이 높은 재료를 사용하

는 방법이 가장 유망한데 이는 planar type 처럼 간단한 cell type 으로 충분한 capacitor 용량을 확보할 수 있으므로 미래의 ULSI DRAM 에서 가장 유력시 되는 방법이다.<sup>[1-4]</sup> DRAM에 적용하기 위한 비유전율이 높은 재료로는 여러 가지가 검토되고 Pb 를 함유한 perovskite 강유전체가 가장 많은 관심을 끌고있다. 이러한 강유전체 계열의 물질중 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (PLT(x)) 가 가장 유력한 물질중 하나로 평가되고 있는데 그 이유는 높은

비유전율 외에도 La의 첨가량을 조절해 줌으로써 DRAM의 동작온도에서 분극반전과 같은 time-dependent slow process가 특징인 강유전상이 아닌 charging/discharging time이 빠르고 유전손실이 적고 fatigue 현상이 거의 없는 상유전상으로의 상변이가 가능하기 때문이다. 즉 La의 첨가량이 28 mol% 일 경우 이 강유전성 물질의 curie 온도가 -25°C 정도가 되어 그 이상의 온도에서는 상유전상을 가짐으로서 DRAM의 capacitor dielectric에 적용하기에 알맞게 된다.<sup>[5-6]</sup> 강유전체 박막의 제작방법으로는 여러 가지 방법이 있으나 최근에는 설비가 매우 간단하고 박막을 제조하는 시간이 짧게 걸려서 장비 면에 있어서나 가격 면에 있어서 유리하고 또한 조성을 제어하기가 용이하다는 장점을 가진 sol-gel 법이 많이 연구되어지고 있다.<sup>[7-8]</sup> 본 연구에서도 sol-gel 법을 이용하여 PLT(28) 박막을 제작하고 그 물성과 전기적 성질을 조사하였다.

### II. 실험 방법

PLT(28) 박막을 sol-gel 법으로 제작할때의 방법에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 출발물질로는  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  (Aldrich),  $La(OOCCH_3)_3 \cdot 1.5H_2O$  (Strem),  $Ti(O-iC_3H_7)_4$  (Aldrich)를 사용했으며 용매로는 비등점 (125°C)이 높고 증기압이 낮은 2-Methoxyethanol을 사용하였다. 촉매로는 질산을 사용했으며 가수분해를 위해 증류수를 사용하였다. 출발물질로 사용되는 alkoxide는 공기중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 질소 분위기의 glove box 내에서 조성에 해당하는 양을 칭량한 후, 질소분위기의 증류장치를 이용하여 stock solution을 제작하였다. 2-Methoxyethanol에 질산과 증류수를 섞은 용액과 stock solution을 같은 부피로 섞어 0.5 M coating solution을 만들었다. 제작된 solution은 spin coating 시 filtering하여 사용하였다. 박막은 clean bench 내에서 spin coater를 사용하여 3900 rpm에서 30초간 회전시켜 기판 위에 형성시켰다. Coating이 끝나면 350°C에서 5분간 drying하고 다시 coating하는 방법을 사용했으며, 마지막 drying은 350°C에서 15분간 실시하였다. 그 후 분위기가 제어 없이 650°C에서 30분간 annealing을 실시하여 박막의 제작을 완료하였다.

유기물이 분해되는 온도와 결정으로 상전이되는 온도를 확인하고 유기물이 제거되어 최종적으로 얻어지는 무기 산화물인 PLT(28)의 무게 감량 정도를 확인하기 위해 DTA-TGA 분석을 실시하였다. 결정화 특성 분석을 위하여 XRD를, 또한 막의 두께 및 미세 구조 관찰은 SEM을 이용하였다. 전기적 특성 분석은 LCR meter (Stanford Research, SR720)를 이용하여 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 값을 측정하였다. 또, I-V

curve (leakage current)의 측정에는 Parameter analyzer (HP 4145B)를 사용하였다.

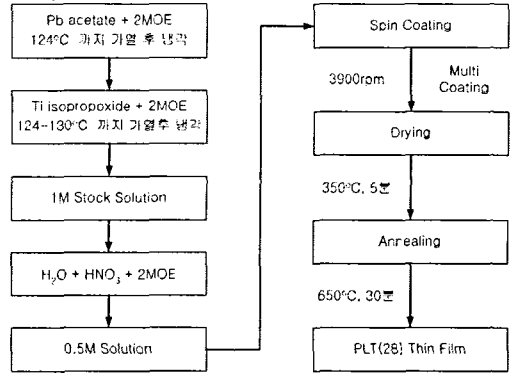


그림 1. PLT(28) 박막의 제작 과정  
Fig. 1. Preparation procedure of PLT(28) thin film

### III. 결과 및 논의

건조 gel의 열분해 거동을 조사하기 위해 0.5 M sol을 80°C에서 열처리하여 gel화시킨 후 10°C/min의 승온속도로 공기중에서 DTA-TGA 열분석을 하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 100°C 부근의 미약한 흡열 peak는 증류수와 용매인 2-Methoxyethanol의 증발에 기인한 것이며 330°C 부근에서의 발열 peak는 금속 산화물의 형성에 의한 것이다. 510°C 부근에서 나타나는 발열 peak는 perovskite 생성 때문인 것으로 보아 perovskite 상을 얻기 위해서는 510°C 이상에서의 열처리가 필요함을 알 수 있다. 또한 전체적인 중량감소는 대략 18% 정도로 관찰되어 졌다. 이와같은 분석을 통하여 박막의 열처리 조건을 결정하는데 참고하였다.

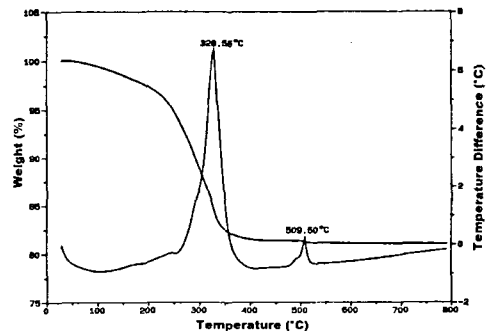


그림 2. PLT(28) 겔의 TGA-DTA 곡선  
Fig. 2. TGA-DTA curve of PLT(28) gel

PLT(28) 박막의 결정화 및 결정의 배향성을 알아보기 위해 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조를 갖는 기판

위에 박막을 형성시킨 후 650°C 에서 30분간 열처리한 후 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석 결과는 Fig. 3 에 나타내었다. Fig. 3 에서 보듯이 650°C 에서 30분간 열처리한 경우 다른 상의 생성이 없는 완전한 perovskite 상의 형성을 확인할 수 있었다. 제작된 PLT(28) 박막은 비교적 큰 (100), (200) peak 을 나타내었는데, 이것은 bulk 형태로 제작되는 것보다 박막으로 제작되는 경우에 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조를 갖는 기판과 어느 정도 잘 일치하는 면으로 결정이 성장하기 때문이라고 생각된다.

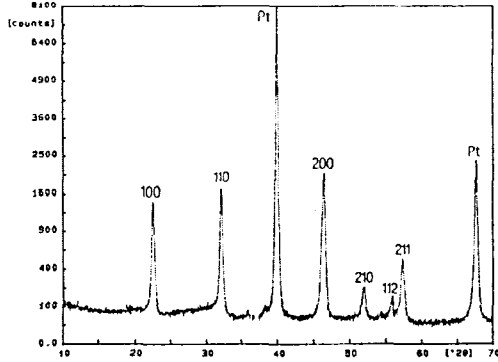


그림 3. PLT(28) 박막의 XRD 분석 결과  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of PLT(28) thin film

Fig. 4 는 교류전압 1V 에서 측정한 PLT(28) 박막의 주파수에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. 비유전률의 주파수 의존성은 분극기구와 밀접하게 연관되어 있다. 유전체에 교류전기장을 인가하면 전기장의 방향에 따라 유전분극이 바뀌며 주파수가 증가하면 유전분극이 전기장의 변화를 따라가지 못하여 비유전률이 감소하고 유전손실이 발생하게 된다. 10<sup>4</sup> Hz 까지의 주파수에서 비유전률의 감소는 계면분극효과 때문으로 알려져 있다.<sup>[5]</sup> 계면분극효과란 mobile charge 들의 recombination 과 drift 때문에 형성된 계면으로 인해 interfacial contact resistance가 증가되고 interfacial capacitance 가 감소되는 현상이다. 이 계면분극효과는 박막과 electrode 간의 좋은 전기적 contact 에 의해 제거되어 질 수 있다.<sup>[5]</sup> 10<sup>4</sup> ~ 10<sup>7</sup> Hz 까지의 주파수에서는 쌍극자들의 배향에 의한 배향분극이 비유전률에 기여하는 것으로 알려져 있다. 이 주파수 범위에서의 비유전률의 감소는 박막의 잔류공극의 영향인데 잔류공극은 쌍극자들의 배향을 방해하여 polarization decay 가 발생하게 한다.<sup>[5]</sup> 10<sup>7</sup> Hz 이상의 주파수에서는 electrical test circuit 의 공명현상이 비유전률 증가로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 또 유전 손실은 일반적으로 주파수에 반비례 하는 것으로 알려져 있다.<sup>[9]</sup> 그러나 그림에서 보듯이 10<sup>4</sup> Hz 이상의 주파수에서 유전손실이 증가하는 것은 박막의 잔류공극에 따른 유전전도도의 증가에 기인

한 것으로 생각된다.

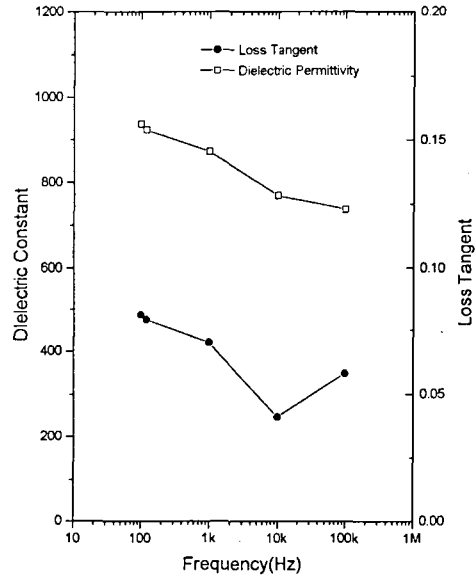


그림 4. 주파수 변환에 따른 PLT(28) 박막의 비유전률과 유전손실  
Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent as a function of frequency for PLT(28) thin film

DRAM 캐패시터 절연막 응용시 고려할 중요한 factor 중의 하나가 leakage current 특성이다. DRAM 응용시 leakage current 가 증가하면 refresh 의 증가, power 소비의 증가, device 에 인가되는 electric field 의 제한 등의 문제가 발생하므로 leakage current 의 감소는 매우 중요하다.<sup>[2,10,11]</sup> Fig. 5 는 PLT(28) 박막의 I-V 특성 curve 이다. 6V 까지는 leakage current 의 크기에 커다란 변화가 없고 그 이상에서 leakage current 의 값이 증가하기 시작한다. 5V 에서 leakage current 의 값은 5.36 nA 이고 그때의 leakage current density 의 값은 1.1 μA/cm<sup>2</sup> 이었다.

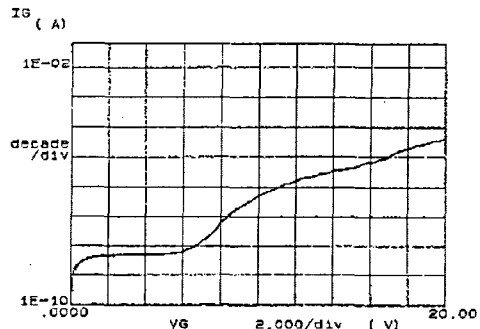


그림 5. PLT(28) 박막의 전류-전압 특성 곡선  
Fig. 5. I-V curve of PLT(28) thin film

#### IV. 결 론

Acetate 계를 원료로 하여 sol-gel 법으로 PLT(28) 박막을 제작하여 TGA-DTA 분석을 통하여 100℃ 부근에서 증류수와 용매의 증발, 330℃ 부근에서 금속 산화물의 형성, 510℃ 부근에서 perovskite 상의 형성을 각각 관찰할 수 있었으며 위의 열분해 거동을 근거로 sol-gel 법에서의 열처리 과정을 결정하여 매 coating 후 350℃ 에서 drying 을 실시하고 650℃ 에서 최종적으로 annealing 을 실시하여 100% 의 perovskite 상이 형성되는 최적의 박막 제작 조건을 확립하였다. 위에 언급한 최적의 박막 제작 조건을 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조를 갖는 기판 위에 4회 coating 한 PLT(28) 박막을 이용한 planar type 의 capacitor 를 제작하여 측정된 전기적 특성은 다음과 같다. 교류전압 1V 에서 측정된 비유전률은 100Hz 에서 936 이었고 유전손실은 0.08 이었다. PLT(28) 박막의 두께 480 nm 는 SiO<sub>2</sub> equivalent thickness 로 환산하면 1.95 nm 이다. Leakage current 는 5V 에서 5.36 nA 이고 그때의 leakage current density 는 1.1 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 으로 측정되었다. 위의 결과는 256M DRAM 의 capacitor dielectric 으로 적용해 볼 수 있는 고무적인 결과이며 추후 박막제작법을 개선한다면 G 급 DRAM 에도 적용할 수 있을 것이 예상된다.

#### 참고문헌

- [1] 武田英次, 鳥居和功, "強誘電體 薄膜 集積化技術", Science Forum, 217~229 (1992)
- [2] A. F. Tasch and L. H. Parker, IEEE Circuits and Devices Magazine, 17~26 (1990)
- [3] A. F. Tasch and L. H. Parker, Proceedings of The IEEE, 77, 3, 374~386 (1989)
- [4] Reza Moazzami and Chenming Hu, IEEE Transactions on Electron Devices, 39, 2044~2045 (1992)
- [5] S. K. Dey and J. J. Lee, IEEE Transactions on Electron Devices, 39, 1607~1612 (1992)
- [6] Yuhuan Xu, Ferroelectric Materials and Their Application, University of California, 163~168 (1991)
- [7] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, 1~10 (1990)
- [8] 岡田勝, "MOCVD法による強誘電體薄膜の形成", 月刊 Semiconductor World, 125~129 (1992)
- [9] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, Introduction to Ceramics : 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 937 (1976)

- [10] J. Carrano, C. Sudhama, J. Lee, A. Tasch and W. Miller, IEDM Tech. Dig., 255~258 (1989)
- [11] H. Hu and S. B. Krupanidhi, Proceedings of the 8th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 440~443 (1992)