

PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막의 유전특성

남성필, 이성갑*, 배선기**, 이영희
 광운대학교, 경상대학교*, 인천대학교**

Electrical Properties of PZT/BaTiO₃/PZT Multilayer Thick Films

Sung-Pill Nam, Sung-Gap Lee*, Seon-Gi Bae**, Young-Hie Lee
 Kwangwoon Univ., Gyeongsang National Univ., Univ. of Incheon**

Abstract - The sandwiched PZT/BaTiO₃/PZT thick films were fabricated by two different methods - thick films of the PZT by screen printing method on alumina substrates/electrodes with Pt, thin films of BaTiO₃ by the spin-coating method on the PZT thick films and once more thick films of the PZT by the screen printing method on the BaTiO₃ layer. The structural and the dielectric properties were investigated for effect of various stacking sequence of sol-gel prepared BaTiO₃ coating solution at interface of the PZT thick films. The insertion of BaTiO₃ interlayer yielded the PZT thick films with homogeneous and dense grain structure with the number of BaTiO₃ layers. The leakage current density of the PZT/BaTiO₃-1 film is less than 4.41x10⁻⁹ A/cm² at 5 V.

1. 서 론

최근 고유전율 물질인 BaTiO₃, SrTiO₃ 그리고 (Ba,Sr)TiO₃(BST)를 dynamic random access memories (DRAMs)에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [1-3] Memory cell 수치가 초고집적화가 계속됨에 따라 수용 가능한 size내에서 고집적화를 위해서는 memory cell당 면적이 현저히 줄어들게 되고 그에 따라 정보저장용 축전용량(storage capacitor)의 면적도 줄어들게 되었다. 적절한 신호 margin을 고려한 후의 정전용량을 만족시키기 위해서는 capacitor의 면적은 cell면적의 6배에 달해야 한다. 따라서 필요한 storage charge density는 면적의 증가를 통해서 얻는 데는 한계에 도달했다고 판단된다. 결국 초고집적화와 축전용량의 동시에 확보 가능한 방법을 찾지 않고는 초고집적화는 불가능하다. 따라서 적절한 축전용량을 확보하기 위한 방법은 도핑, 전극물질의 교체, 강유전성 조격자와 적층 등의 구조적 방법[4-5]과 유전체 자체의 재료를 달리하여 새로운 고유전체 물질을 개발하여 필요한 축전용량을 확보하는 방법이 있다. 고유전상수를 가진 재료(고유전체)에 대한 연구는 1920년대의 로셀염, BaTiO₃등과 같은 강유전체와 기본물성에서 시작하여 그 역사는 대단히 길지만 실제 반도체소자를 위한 유전체로는 고려되지 않았고, Ta₂O₅, Y₂O₃등과 같은 유전체재료가 고려되었으나. 이들은 절연전장이 대단히 낮은 단점과 SiO₂에 비해 전체적으로 축전용량 밀도 면에서 2배 이상의 증가를 기대하기 힘들다는 큰 단점을 가지고 있다. 이에 따라 최근 강유전물질 개발 필요성이 강력하게 대두되게 되었다.[6-8]

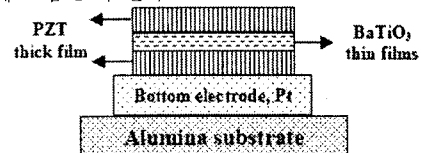
따라서 본 연구에서는 유전율이 높고, 첨가물의 조성변화에 따라 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있는 PZT와 다른 강유전체 물질에 비해서 피로 특성등이 우수한 BaTiO₃ 박막을 적층하였을 때 그 계면에서 두 물질의 확산에 의한 PZT의 형성과 계면에서의 특성을 조사하였다. PZT 분말과 BaTiO₃ 코팅용액은 졸겔법을 이용하여 제조하고, 스크린 프린팅 법과 스프인코팅법을 사용하여 후막/박막/후막을 제작하여 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서는 강유전상을 갖는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT)와 상유전상을 갖는 BaTiO₃(BT)를 선택한 후, 졸-겔법을 이용하여 분말과 코팅용액을 합성하였다. 먼저 고순도의 Pb-acetate 시료를 각각 acetic에 용해시킨 후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가하였다. 그 후 60℃에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 겔화되기 시작하였으며, 100℃ 오븐에서 5일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였으며, 각각 900℃에서 하소하였다. 하소된 분말을 미세분쇄한 후 #325 mesh로 체치기를 하였다. 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 50:50의 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 PZT 후막을 제작하였다. BaTiO₃ 코팅 용액은 Ba-acetate 시료를 각각 acetic에 용해시킨 후 용매로는 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가하였다. 기관으로는 고순도 알루미늄이

기관을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Pt 전극을 코팅하였으며, 제작된 시편은 1200℃에서 2시간 동안 소결하였다. 상부전극으로는 Ag를 사용하였다. 제작한 시편은 아래 그림 1 과 같다.



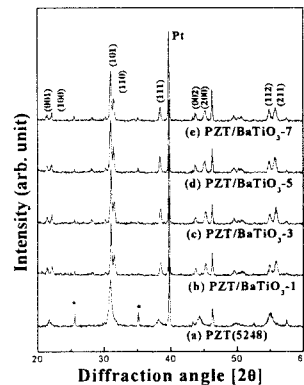
<그림 1> PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 단면구조

2.2 측정방법

졸-겔법으로 제작된 분말과 PZT/BaTiO₃/PZT 다층후막의 결정구조 및 결정성에 대하여 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 측정하고, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM을 이용하여 분석하였다. 전기적 측정을 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 바른 후 열처리한 후, PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 주파수에 따른 유전특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 후막의 두께 값 및 상부전극의 면적을 이용하여 측정하였다.

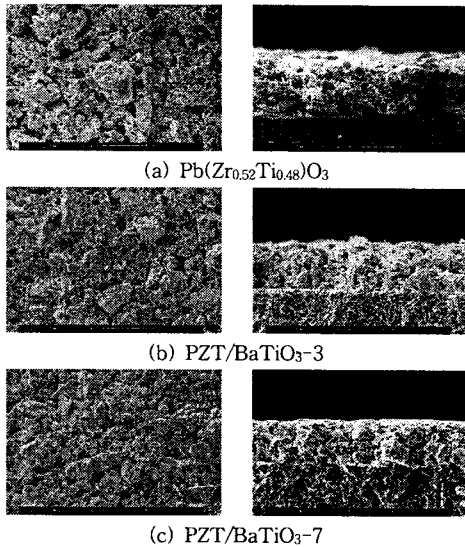
3. 결 론

그림 2는 PZT와 BaTiO₃를 서로 적층한 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 X-선 회절 모양이다. PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막에서는 순수한 PZT와 BaTiO₃ 후막과 비교하였을 때, 새로운 (Ba,Sr)TiO₃계 회절 피크들이 나타났으며, 이것은 PZT와 BaTiO₃를 서로 적층하고 높은 소결온도 1200℃에서 열처리를 함으로써 PZT와 BaTiO₃ 계면에서 서로 확산이 일어나 Pb(Zr,Ti)O₃ 계의 물질을 형성하였기 때문으로 사료된다. 이차상을 나타내는 미세한 피크는 적게 나타났으며, 정방정 구조를 나타내는 (110) 피크의 배향성이 되었다. PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 경우, 20°에서 25° 사이에 결정면 이외의 미세한 피크는 pyrochlore 상이 발생하였으며, 이는 Ba의 고용량이 증가됨에 따라 계면에서 하부전극인 Pt와 반응하여 이차상을 유발하여 배향성이 저하된 것으로 생각된다. PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막의 X-선 회절 모양에서 새로운 Pb(Zr,Ti)O₃계 (200), (210), (110), (311) 회절 피크들이 나타났다. 특히, (110) 피크는 BaTiO₃ (110)의 피크와 이 회절 피크들은 적층횟수가 증가할수록 회절 강도가 줄어드는 현상을 나타내었다. 또한 적층횟수가 증가함에 따라 계면간 확산이 활발히 일어나 PZT와 BaTiO₃의 회절패턴이 줄어드는 현상이 나타난 것으로 생각된다.



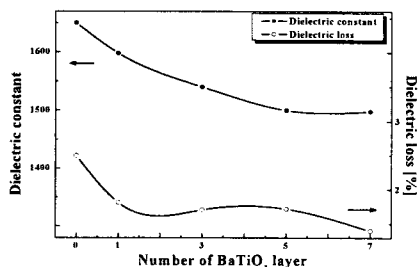
<그림 2> BaTiO₃ 코팅횟수에 따른 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막 XRD 회절 패턴

그림 3는 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 단면 및 상부층이 각각 PZT인 경우의 표면 SEM 사진이다. 이것으로부터 스크린 프린팅한 각층의 두께는 50μm 임을 확인할 수 있었다. 각각의 결정립의 모양이 둥글둥글한 것을 볼 수 있는데 이는 소결 시 높은 온도 때문에 과잉소결된 것으로 생각된다. 그림 3 (b)에서는 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막 계면에서 확산이 일어난 것을 확인할 수 있다. (c)의 사진을 보면 각 층간의 기공이 감소하고 불균일한 것으로 나타나고 있다. 이는 계면에서의 확산 및 과잉소결로 인한 결정립이 불균일 적으로 성장한 결과 기공이 많이 감소된 것으로 유전손실이 감소할 것으로 사료된다.



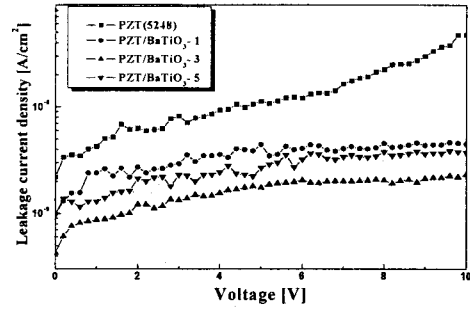
〈그림 3〉 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 미세구조

그림 4는 주파수에 따른 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 유전율과 유전손실 특성을 나타내고 있다. 모든 후막에서는 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내었으며, 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 1MHz에서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 1MHz 부근에서 배향분극의 소멸에 의한 유전흡수 현상에 기인한 것으로 생각된다. BaTiO₃ 코팅 횟수가 증가함에 따라 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 유전손실은 같은 두께를 가진 순수한 PZT와 비교하였을 때, 낮은 유전값을 나타내고 있다. 이것은 그림 3의 (d)에서 보여 지는 것처럼 BaTiO₃ 박막 중간층에 계면 일치로 인하여 손실이 감소한 것으로 사료된다. PZT/BaTiO₃-7 이중층 후막/박막의 유전율은 1KHz에서 1253의 높은 유전상수와 2%의 유전 손실값을 나타내고 있다.



〈그림 4〉 주파수에 따른 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 유전상수 및 유전손실

그림 5는 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 인가전압에 따른 누설전류 밀도를 나타낸 것이다. 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 누설전류 밀도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 단일 조성의 PZT 후막의 누설전류 밀도와 비교하여 매우 우수한 특성을 나타내었다. 이는 BaTiO₃ 후막과 SrTiO₃ 박막의 계면이 캐리어의 포획중심으로 작용하며, 또한 SrTiO₃ 코팅 횟수가 증가함에 따라 이러한 계면이 증가하기 때문으로 사료되어진다. 특히, PZT/BaTiO₃-1 후막/박막의 경우 5V의 인가전압에 대해 $4.41 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하의 매우 우수한 누설전류 밀도 특성을 나타내었으며, 기억소자의 전하축적 물질로의 응용이 가능하리라 생각된다. 그러나 아직까지 PZT/BaTiO₃/PZT 이중층 후막/박막의 누설전류의 기구에 대해서는 아직 완전히 규명되어 있지 않으며, 향후 지속적인 연구와 논의가 요구된다.



〈그림 5〉 PZT/BaTiO₃/PZT 후막/박막/후막의 인가전압에 따른 누설전류 밀도

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법으로 제조한 BaTiO₃분말과 SrTiO₃코팅용액을 스크린 프린팅법, 스펀코팅법을 이용하여 알루미늄 기판위에 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막을 형성하여 구조적 특성과 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막에서에서는 SrTiO₃ 코팅 횟수가 증가함에 따라 (200), (210), (110), (311) 회절 피크들이 나타났다.
2. PZT 후막과 BaTiO₃ 박막을 서로 적층한 PZT/BaTiO₃/PZT 다층 후막/박막/후막의 표면에서는 PZT와 BaTiO₃의 입자가 공존하였으며 균일한 미세구조를 나타내었다.
3. 1KHz의 주파수에서 PZT/BaTiO₃-7 후막은 1253의 비교적 큰 유전율을 나타내었으나, BaTiO₃ 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전손실도 약 2.5%로 감소하였다.
4. PZT/BaTiO₃-7 후막의 경우 5V의 인가전압에 대해 $1.5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하의 매우 우수한 누설전류 밀도 특성을 나타내었다.

〔참 고 문 헌〕

- [1] J. Carrano, C. Sudhama, J. Lee, A. Tasch, W.H. Shepherd, and N.E. Abt : IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectric and Freq. Control, **38** (1991) 690
- [2] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker : Proceedings of IEEE, Vol. 77, No. 3 (1989)
- [3] W. P. Noble, K. Wakino and K. Minai : IEEE Circuit and Devices Magazine, (1985) 45
- [4] M. Azuma and O. Renault : Proc. 4th ISIF, (1992) 109
- [5] Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. : IEEE. on Electron Devices, Vol. **39** (1992) 2044
- [6] L. Baginsky and E. G. Kostov : Proc. 4th ISIF (1993) 239
- [7] S. G. Lee and Y. H. Lee : Thin Solid Films, Vol. 353 (1999) 244
- [8] Abicht, H., Völtzke, D., and Schmidt, H.: Chem. And Phys. Vol. 51, No. 3 (1997) 35
- [9] Taekjib CHOI and Jaichan LEE : J. Korean Phys. Soc. **46** (2005) 116
- [10] Taekjib Choi, and Jaichan Lee : J. Korean Phys. Soc. **46**, 1 (2005) 180
- [11] Wen-His Lee, Chi-Yi Su, Cheng-Liang Huang, Ying-Chieh Lee, Ching-Li Hu, Jackey Yang, Tong Yang and Shih-Pin Lin : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 12 (2005) 8519
- [12] Juhyun Yoo, Kyungjin Yoo, Hyunseok Lee, Sangho Lee, Kwanghyun Chung, Hyeunggyu Lee and Hyungwon Kang : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 9B (2005) 7042