

## 솔-젤법에 의한 강유전성 PFN 박막의 제조 및 특성평가

류재율 · 김병호 · 임대순

고려대학교 재료공학과

(1996년 1월 18일 접수)

### Fabrication and Characterization of Ferroelectric PFN Thin Film by Sol-Gel Processing

Jae-Yul Ryu, Byong-Ho Kim and Dae-Soon Lim

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

(Received January 18, 1996)

#### 요 약

솔-젤 딥-코팅법을 이용하여 강유전성  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  박막을 ITO/Glass 기판에 제조하고, 유전 및 전기적 성질을 측정하였다. PFN 박막 제조시 킬레이팅 에이전트로 ethylacetoacetate(EAcAc)를 사용하여 대기중에서 안정한 PFN 솔을 제조할 수 있었다. 제조한 솔의 유동학적 특성을 알아보기 위한 점도측정 결과 코팅에 적합한 3.25 cP 정도의 점도를 나타내었으며, 거의 Newtonian 거동을 보이고 있었다. 박막 제조시 열처리방법은 급속열처리법을 사용하였으며, 중간열처리와 최종열처리를 4~6회 반복함으로써 1200~1700 Å의 두께를 갖는 박막을 제조할 수 있었다. Pt를 진공증착법에 의하여 상부전극으로 증착한 후 유전 및 전기적 성질을 측정하였다. PFN 박막의 유전 특성은 열처리온도가 증가함에 따라 페로프스카이트상의 분율이 증가함에 따라 향상되었다. 650°C에서 열처리한 1700 Å의 두께를 갖는 PFN 박막의 유전상수는 1 kHz의 주파수에서 890이었으며, 정전밀도와 유전손실은 각각 47 fF/μm<sup>2</sup>과 0.47이었다. 큐리온도는 110~120°C에서 나타났으며, 큐리온도 부근에서 완만한 피크를 보이는 것으로 보아 확산상전이 거동을 함을 알 수 있었다. PFN 박막의 누설전류는 열처리온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  thin films were successfully fabricated on ITO/Glass substrate by sol-gel processing and characterized to determine the dielectric and electric properties. Viscosity of PFN sol measured to investigate rheological properties was 3.25 cP which was proper for coating. The sol also showed Newtonian behavior. RTA (Rapid Thermal Annealing) was used for the annealing of the thin film and 1200~1700 Å thick PFN thin films were fabricated by repeating the intermediate and the final annealing. After the deposition of Pt as top electrode by vacuum evaporation, dielectric and electric properties were measured. Dielectric properties of PFN thin film were enhanced by increasing the perovskite phase fraction with increasing the annealing temperature. Measured dielectric constant of 1700 Å PFN thin film annealed at 650°C was 890 at 1 kHz. Capacitance density and dielectric loss were 47 fF/μm<sup>2</sup> and 0.47, respectively. As a result of measuring Curie temperature, PFN thin films had Curie point with a range of 110~120°C and showed broad dielectric peak at that point. Leakage current of the PFN thin films were increased with increasing the annealing temperature.

**Key words:** Sol-gel processing, Ferroelectrics, PFN thin films, Rapid thermal annealing, Dielectric properties

#### 1. 서 론

DRAM의 집적도가 높아짐은 단위 전기 신호를 기록하고 읽는 역할을 하는 셀(cell)의 크기가 작아짐을 의

미한다. 256 Mb 이상의 DRAM이 갖는 셀의 크기가 극단적으로 작아짐에 따라 기존의 반도체 공정에서 사용되던 여러가지 기술들이 대부분 그 한계를 보이기 시작하고 있는데 대표적인 것이 lithography 기술, 소자

분리기술, 그리고 캐패시터(capacitor) 형성기술 등이다<sup>1)</sup>. 이들 중에서 giga bit scale DRAM 시대를 맞이하여 가장 큰 문제들 중의 하나가 될 것으로 보이는 캐패시터 형성기술의 측면에서 볼 때, 64 Mb 또는 256 Mb까지의 DRAM 개발 상황은 전통적인 반도체 산업용 재료들, 즉 Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al, Ti, TiN 등을 이용하고 다만 셀 하나가 차지하는 면적을 줄이기 위하여 그 크기와 구조를 바꾸어 온 것이라고 볼 수 있다. 구조적 측면에서 DRAM의 변화는 대략 4 Mb 시대에서부터 stacked cell 구조를 가지기 시작한 것과 256 Mb 시대에 들어와서 캐패시터가 bit-line 위에 형성되는 소위 COB(capacitor on bit-line) 구조를 갖기 시작한 것으로 요약될 수 있다<sup>2)</sup>. 그러나 이와 같은 3차원적 구조의 형성은 필연적으로 제조공정의 복잡성과 셀 영역과 주변회로 영역의 높이 차이를 가져오고, 이를 해결하기 위한 제반 기술들은 제조공정의 복잡성과 단가의 상승을 유발하고 수율을 떨어뜨리는 주요한 원인의 하나가 되어오고 있다. 특히 256 Mb 이상의 대용량 기억소자가 갖는 극단적으로 작은 capacitor projection area는 셀의 3차원적 높이를 증가시켜 기존의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>계의 유전박막으로는 제품의 양산이 곤란하므로 결국 고유전율을 갖는 새로운 강유전성 물질에 대한 연구가 대두되기 시작했다<sup>3)</sup>.

박막의 형태로서 단위면적당 요구되는 storage capacitance를 만족시키기 위해서는 Pb(Fe<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PFN), Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT) 및 Pb(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZN) 등과 같은 Pb계 산화물 강유전체 재료가 가장 유망한 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. PFN은 강유전성, 압전성 및 초전성을 갖는 물질로서 박막의 형태로 거의 보고되어진 바가 없지만, 벌크의 형태로서 20000 이상의 아주 높은 유전율을 가지고 있고 breakdown strength도 양호한 것으로 알려져 있어 256M DRAM용 cell capacitor로서의 잠재력이 우수한 재료이다<sup>5-8)</sup>.

본 연구에서는 다성분계 박막제조시 화학양론의 조절이 용이하며 사용되는 출발원료가 분자상태에서 혼합되므로 솔 상태에서 목적으로 하는 산화물의 금속-산소 결합이 형성되어 최종 산화물 박막 형성온도를 낮출 수 있으므로 반도체 기관의 손상을 최소화할 수 있는 장점을 지니고 있는 솔-젤법<sup>9,10)</sup>을 사용하여 하부전극으로 사용될 수 있는 ITO/Glass 기관위에 PFN 박막을 제조하고, 유전 및 전기적 특성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코팅용 PFN 솔의 합성 및 박막의 제조

출발물질로 lead acetate trihydrate, iron nitrate nona-

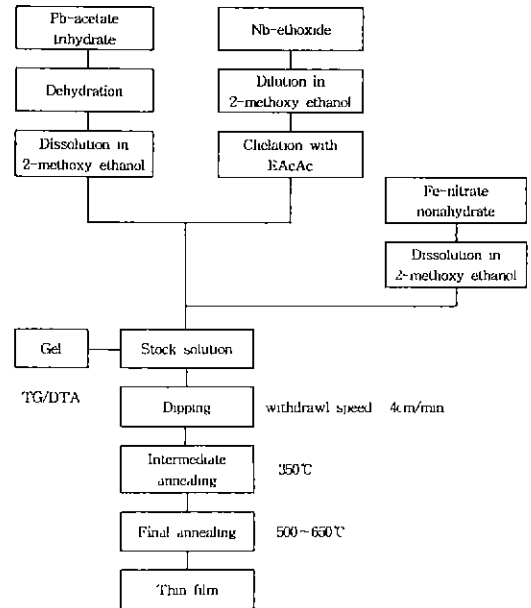


Fig. 1. Experimental procedure for preparation of PFN sol and thin film.

hydrate 및 niobium ethoxide를 사용하고 용매로는 2-methoxyethanol을, 킬레이팅 에이전트로 ethylacetate(EAcAc) 사용하여 0.2M PFN[Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>] 코팅용 솔을 합성하였다. 열처리시 Pb의 휘발을 보상하기 위하여 lead acetate trihydrate는 질량비로 5% 과잉 첨가하였으며 iron nitrate nonahydrate에는 많은 양의 물이 함유되어 있으므로 가수분해를 위한 별도의 물은 첨가하지 않았다. 기관은 ITO(indium tin oxide)가 2000 Å 코팅되어 있는 ITO/Glass(ITO : sheet resistance = 7.5 Ω/□, Samsung Corning)를 사용하여 4 cm/min의 인상속도로 딥-코팅에 의해 4~6회의 멀티코팅으로 약 1200~1700 Å의 두께를 갖는 박막을 제조하였다. 열처리방법은 급속열처리법을 사용하였으며, 중간열처리 직후 최종열처리하는 방법을 사용하였고 승온속도는 약 300°C/min이었다. 젤 분말의 열분석 결과를 토대로 하여 유기물의 탈리를 위한 중간열처리는 350°C, 최종열처리는 500~650°C로 하였다. Fig. 1에 PFN 솔의 합성 및 박막의 제조에 관한 흐름도를 나타내었다.

### 2.2. 분석 및 유전-전기적 특성 평가

제조한 코팅용 솔의 유동학적 특성을 살펴보기 위하여 viscometer(Brookfield, Model DV-II+)로 shear rate에 따른 점도를 측정하였으며, 유기물의 탈리 및 박막의 열처리온도를 유추하기 위해 젤 분말의 TG-DTA(Rigaku,

Model No. 881H) 분석을 하였고, 열처리온도에 따른 상전이 거동을 관찰하기 위하여 박막의 XRD(CuK $\alpha$ , 30 kV, 15 mA, Rigaku, Model No. D/max-2A) 분석을 하였다

하부전극으로 ITO가 2000 Å의 두께로 코팅되어 있는 ITO/Glass 기판을 사용하여 약 1200~1700 Å의 PFN 박막을 제조한 후, 상부전극은 진공증착법으로 Pt를 직경 1 mm로 증착하여 ITO/PFN/Pt의 캐패시터를 제조하였다.

박막의 정전용량(capacitance) 및 유전손실(tan  $\delta$ )과 큐리온도(Curie temperature)는 LCR Meter(HP4263A)를 사용하여 측정하였다. 정전용량 및 유전손실은 0.1~100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, 큐리온도는 1 kHz의 주파수에서 5°C/min의 승온속도로 250°C까지 승온하면서 측정한 정전용량이 최고치를 가질 때의 온도로 결정하였다. 또한, Modified Sawyer-Tower Circuit<sup>11)</sup>을 이용하여 60 Hz,  $\pm 3$  V의 인가전압하에서 이력특성을 측정하였다.

박막의 전기적 특성은 High Resistance Meter(HP4339 A)를 사용하여 0.1~10 V의 전압범위에서 누설전류를 측정하였고, 주위의 전자파 방해를 차단하기 위해 Copper Shield Box 안에서 시편을 준비하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 솔의 점도 및 젤 분말의 열분석

Fig. 2에 shear rate의 변화에 따른 PFN 솔의 점도측정 결과를 나타내었다. 거의 Newtonian 거동을 보이고 있으며, 점도는 3.25 cP 정도로 코팅에 적합한 솔임을 확인할 수 있었다. 또한 침전물의 생성이 없고, 점도에 변화가 없었으므로 대기중에서 안정한 PFN 솔임을 알 수 있었다.

PFN 솔을 110°C oven에서 강제로 젤화시켜 얻은 젤 분말을 대기중에서 10°C/min의 승온속도로 TG-DTA 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 68°C 부근에 나타나는 작은 흡열피크는 젤 표면에 흡착되어 있던 수분이나 알코올의 휘발에 의한 것이며, 182, 230, 287, 328°C 부근의 발열피크들은 젤 구조내에 잔류하는 유기물의 연소에 의한 것으로 생각된다. 그리고 429°C와 498°C 부근에 나타나는 발열피크는 XRD 결과와 비교하여 불 때 각각 비정질상에서 파이로클로로상으로의 전이와 페로프스카이트상으로의 핵 형성 및 상전이에 의한 것으로 생각되어진다. 이를 바탕으로 박막의 중간열처리온도는 유기물이 대부분 탈리되고 파이로클로로상이 생성되기 전

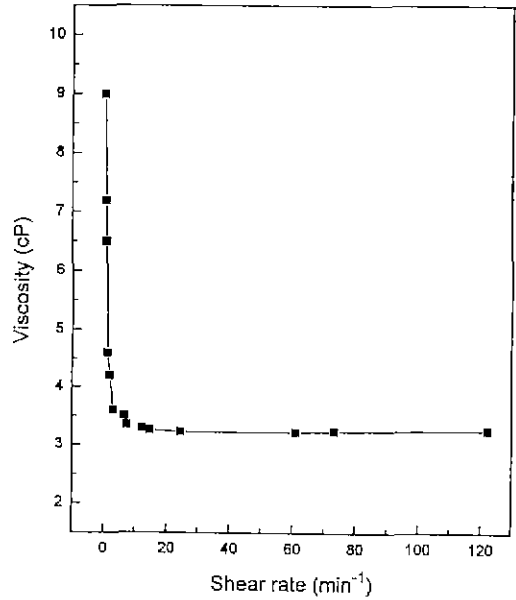


Fig. 2. Viscosity of PFN coating solutions as a function of shear rate.

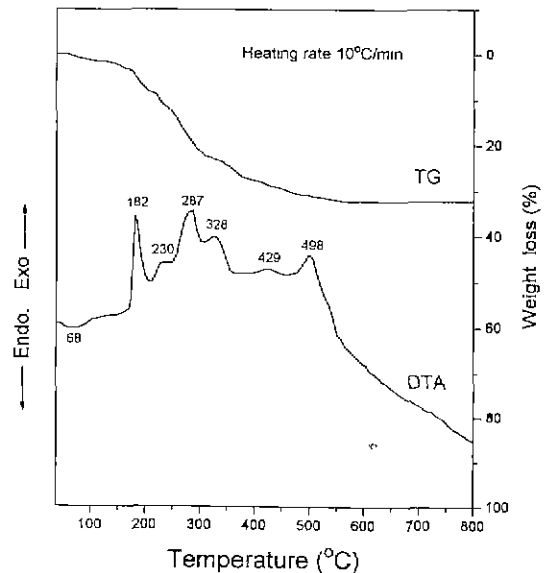


Fig. 3. TG-DTA curves of PFN gel powder.

의 온도인 350°C로 결정하였으며, 최종열처리온도는 500°C 이상으로 정하였다.

#### 3.2. 박막의 상전이 거동 및 두께측정

Fig. 4에 중간 및 최종열처리온도에서 각각 10분씩 열처리한 4층과 5층 박막의 XRD 결과를 나타내었다. 400°C

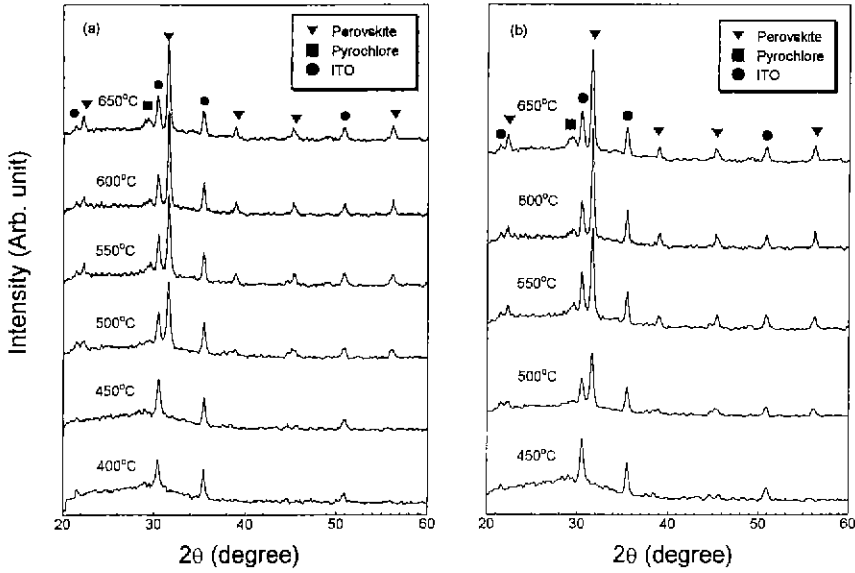


Fig. 4. XRD patterns of PFN thin films with annealing temperatures. (a) 4-layer (1200 Å), (b) 5-layer (1450 Å)

와 450°C에서 최종열처리한 박막은 모두 파이로클로로 상만이 존재하고 있었으며 500°C에서 처음으로 페로프스카이트상이 나타나기 시작하였다. 이는 DTA 분석결과와 비교해 볼 때 잘 일치하고 있고, 또한 최종열처리 온도가 650°C까지 증가함에 따라 피크의 강도는 증가하고 폭은 감소하는 것으로 보아 페로프스카이트상이 성장하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 650°C까지 열처리온도를 증가시켜도 파이로클로로상이 완전히 없어지지 않고 잔존하고 있었으며, 이는 파이로클로로상에서 페로프스카이트상으로의 전이에 관한 활성화에너지가 650°C 이상임을 나타내는 것이라고 할 수 있다. Alpha-step(Tencor Model No. 200)으로 측정된 박막의 두께는 4층 박막이 1200 Å 정도이었고, 5층과 6층 박막의 경우 약 1450 Å과 1700 Å이었다.

### 3.3. 박막의 유전특성

Fig. 5는 4층 및 5층과 6층 PFN 박막의 주파수에 따른 정전용량을 측정한 결과이다. 열처리온도가 증가함에 따라 강유전상인 페로프스카이트상의 분율이 증가하여 정전용량은 증가하였으며, 주파수에 따라 감소하는 일반적인 유전체의 특성을 보이고 있다. 고주파영역에서의 정전용량이 떨어지는 것은 열처리시 박막에 생긴 잔류 응력에 의해 응답특성이 저하되었기 때문이라고 생각된다. 측정된 1 kHz에서의 정전용량값으로부터 박막의 유

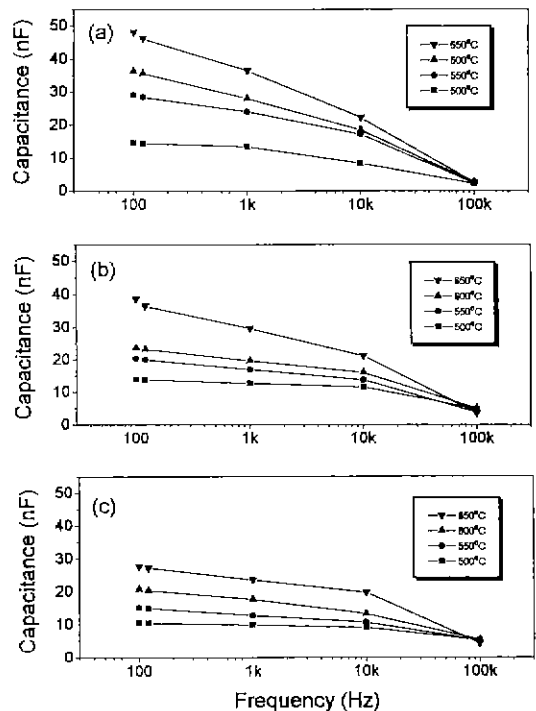


Fig. 5. Capacitance-frequency characteristics of PFN thin films annealed at various temperatures. (a) 4-layer (1200 Å), (b) 5-layer (1450 Å), (c) 6-layer (1700 Å)

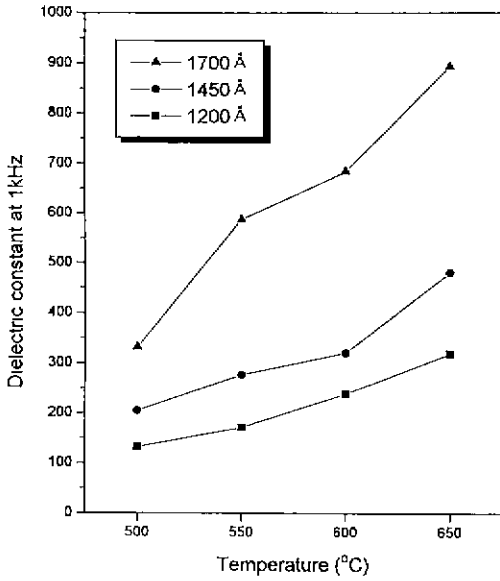


Fig. 6. Dielectric constant of PFN thin films annealed at various temperatures.

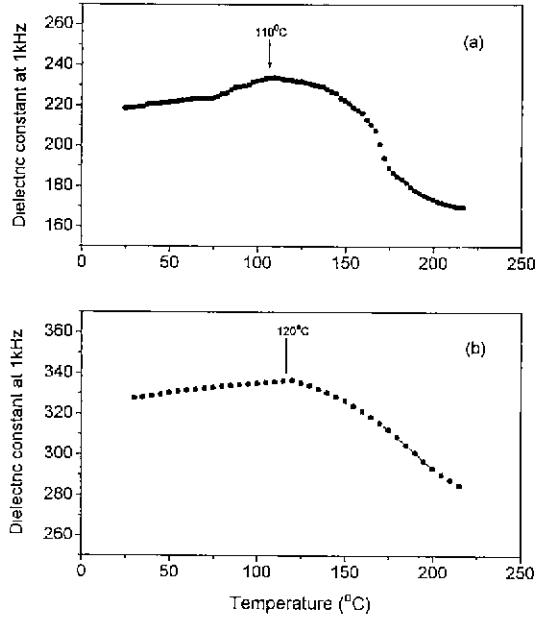


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant in PFN thin films annealed at 600°C for 10 min. (a) 4-layer (1200 Å), (b) 5-layer (1450 Å)

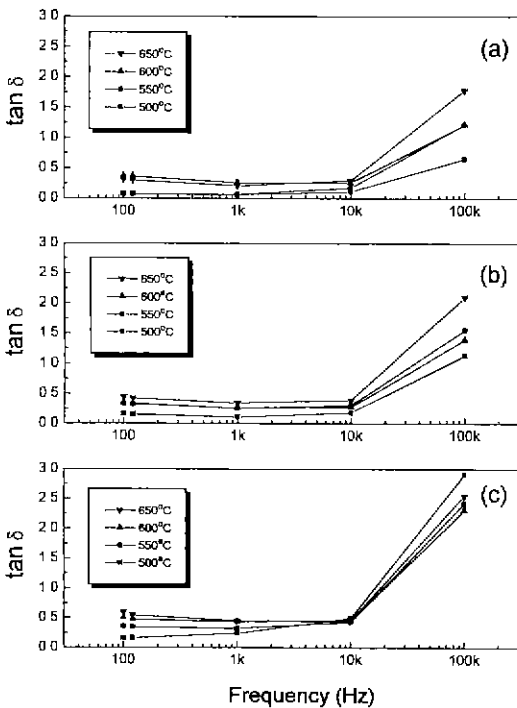


Fig. 7. Dielectric loss of PFN thin films annealed at various temperatures. (a) 4-layer (1200 Å), (b) 5-layer (1450 Å), (c) 6-layer (1700 Å)

전율을 계산하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 650°C에서 열처리한 6층 박막의 경우 890이었다. 또한 650°C에서 열처리한 6층 박막의 정전밀도는 1 kHz에서 약 47 fF/μm<sup>2</sup>로 아주 높은 값을 나타내었다. Fig. 7은 박막의 유전손실을 측정된 결과로 열처리온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 6층 박막의 유전손실은 1 kHz에서 약 0.25~0.47 정도이었다.

Fig. 8은 4층과 5층 박막의 큐리온도 측정결과이다. PFN 박막의 큐리온도는 110~120°C 정도이었으며, 모두 완만한 피크를 보이는 것으로 보아 확산상전이 거동을 함을 확인할 수 있었다.

### 3.4. 박막의 I-V 특성

Fig. 9에 PFN 박막의 인가전압에 따른 누설전류를 측정된 결과를 나타내었다. 열처리온도가 증가할 수록 누설전류도 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 누설전류 레벨로부터 대략적으로 비저항을 계산하여 보면 약 4×10<sup>12</sup>~2×10<sup>13</sup> Ωcm 정도가 얻어진다. 이 값을 PFN 코팅용 솔로부터 얻은 분말을 900°C에서 2시간 소결하여 얻은 벌크에서 측정된 비저항값인 6.3×10<sup>11</sup>Ωcm와 비교하여 보면 수십배 정도 더 큰 것을 알 수 있다. 이는

전극과 강유전체 박막과의 계면에 전위장벽이 존재하여 전류의 흐름이 억제됨을 의미하며, 따라서 전극과 박막 사이의 계면상태가 낮은 누설전류 레벨을 얻는 데에 매우 중요함을 알 수 있다<sup>2)</sup>. 즉, 본 연구에서 하부전극으로 사용한 ITO/Glass 기판을 보다 높은 일함수를 갖는 Pt와 같은 기판을 사용할 경우 전자의 흐름에 대한 높은 계면전위 장벽의 형성이 가능하므로 PFN 박막의 누설전류가 낮아질 수 있을 것으로 기대된다.

### 3.5. 박막의 이력특성

Fig. 10에 4층 PFN 박막의 이력곡선 측정결과를 나타내었다. 500°C와 550°C에서 열처리한 시편에서만 이력곡선이 관찰되었으며, 600°C와 650°C에서 열처리한 시편

의 경우에는 관찰되지 않았다. 또한 3층과 6층 박막에서도 같은 경향이 관찰되었다. 이는 누설전류 측정결과와 비교해 볼 때, 600°C와 650°C에서 열처리한 박막의 경우 500°C와 550°C에서 열처리한 박막보다 높은 누설전류로 인해 ±3V의 인가전압에서 절연과피가 일어나 측정이 되지 않은 것으로 판단되어진다. 그리고 이력곡선이 관찰된 500°C와 550°C에서 열처리한 박막의 경우에도 완전히 포화된 모습을 보이지는 않았는데, 이는 인가전압이 분극을 완전히 포화시키기에는 너무 낮기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 500°C와 550°C에서 열처리한 박막을 포화시키기 위하여 인가전압을 높였을 경우에는 절연과피로 인하여 이력곡선이 관찰되지 않았다. 관찰된 이력곡선으로부터 구한 잔류분극과 항전계는 각각 4.8~5.6

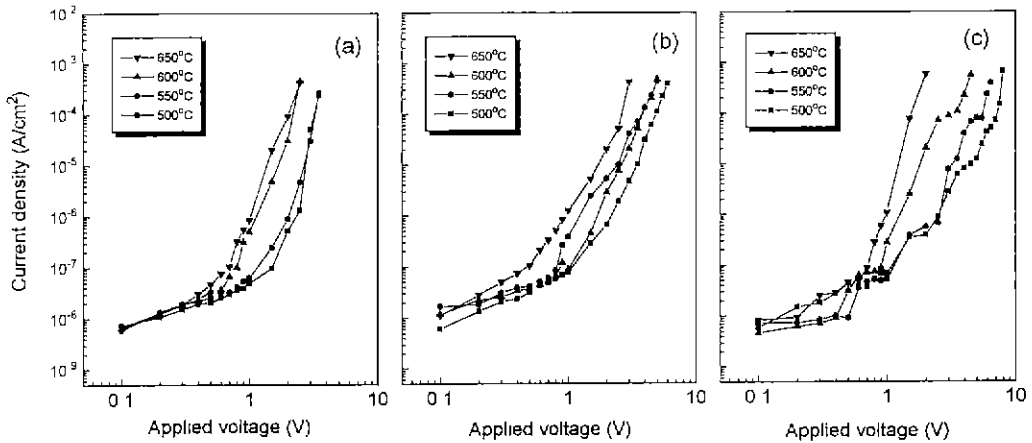


Fig. 9. Leakage current density of PFN thin films annealed at various temperatures. (a) 4-layer (1200 Å), (b) 5-layer (1450 Å), (c) 6-layer (1700 Å)

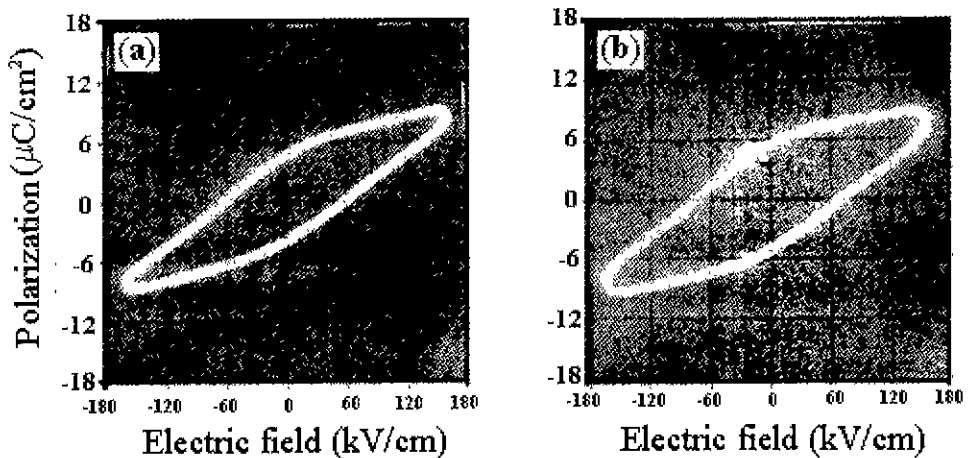


Fig. 10. Hysteresis loops of 4-layer PFN thin film annealed at (a) 500°C and (b) 550°C.

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 60~65 kV/cm 정도이었다.

#### 4. 결 론

솔-젤법에 의한 PFN 솔의 제조 및 딥-코팅법에 의한 PFN 박막의 제조시 유전 및 전기적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 출발물질로 Pb-acetate trihydrate, Fe-nitrate nonahydrate, Nb-ethoxide를 사용하고 용매로는 2-methoxyethanol을, 킬레이팅 에이전트로 Ethylacetoacetate를 사용하여 대기중에서 장시간 안정한 PFN 솔을 합성할 수 있었다.

2. 열처리온도가 증가할 수록 페로브스카이트상의 분율은 증가하였으나, 650°C의 열처리에서도 약 10% 정도의 파이로클로로상이 잔존함을 알 수 있었다.

3. 650°C에서 10분 열처리한 1700 Å PFN 박막의 유전율과 정전밀도 및 유전손실은 1 kHz의 주파수에서 각각 890, 47 fF/ $\mu\text{m}^2$ , 0.47이었다.

4. 1200 Å와 1700 Å PFN 박막의 큐리온도 측정결과, 큐리온도는 약 110~120°C 정도이었으며, broad한 피크를 보이는 것으로 보아 확산상전이 거동을 함을 알 수 있었다.

5. 박막의 I-V 측정결과 벌크의 비저항보다 박막의 비저항이 수십배 정도 더 큰 것으로 보아 전극과 박막의 계면에 전위장벽이 존재하여 전류의 흐름이 억제됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Gene H. Heartling, "Ferroelectric Thin Films for Electronic Application," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(3), 414-420 (1991).
2. Laurel M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceram. Bull.*, **71**(1), 85-95 (1992).
3. P.J. Wright and K.C. Saraswat, "Thickness Limitations of SiO<sub>2</sub> Gate Dielectrics for MOS ULSI," *IEEE Trans. Electron Devices*, **37**(8), 1884-1892 (1990).
4. Yohachi Yamasida, "PZN-Based Relaxors for MLCCs," *Ceram Bull.*, **73**(8), 74-8 (1994).
5. K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and, K. Kakuno, "Perovskite Formation of Pb(M<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) and Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>) Film by Sol-Gel Method," *Jpn. J. App. Phys.*, **29**(6), 1153-1156 (1990).
6. K. Okuwada, M. Imai and, K. Kakuno, "Pb(B,B')O<sub>3</sub> Ferroelectric Film by Sol-Gel Method," *Jpn. J. App. Phys.*, **28**(6), L1271-L1274 (1989).
7. J. Kano, T. Yoko and S. Sakka, "Preparation of Lead-Based Perovskite Films by Sol-Gel Method and Their Properties," *Jpn. J. App. Phys.*, **30**(9), 2182-2185 (1990).
8. N. Ichinose and N. Kato, "Dielectric Properties of Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Based Ceramics," *Jpn. J. App. Phys.*, **30**(9), 2182-2185 (1990).
9. A.J. Hurd and C.J. Brinker, "Sol-Gel Film Formation by Dip Coating," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 575-581 (1990).
10. Guanghua Yi and Michael Sayer, "Sol-Gel Processing of Oxide Films," *Ceram. Bull.*, **70**(7), 1173-1179 (1991).
11. C.B. Sawyer and C.H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric," *Physical Review*, **35**, 269-273 (1930).
12. G. Teowee and D.R. Uhlman, Ferroelectric Thin Films III, Ed. by E. Myers, B.A. Tyttle, S.B. Desu and P.K. Larsen, pp. 415 (1993).