

# Sol-Gel 법을 이용한 PLZT 박막 커패시터의 전기적 특성

논문  
9-7-3

## Electrical Properties of the PLZT Thin Film Capacitors by the Sol-Gel Method.

박 준 열\*, 정 장 호\*\*, 이 성 갑\*\*\*, 이 영 희\*\*\*

(Joon-Yeol Park, Jang-Ho Chung, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

### Abstract

In this paper,  $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ( $x=0\sim 13[at\%]$ ) thin film were prepared by the Sol-Gel method. Multiple PLZT thin films were spin-coated on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The electrical properties of the films were investigated for varying the annealing temperature.

In the PLZT(11/52/48)specimens, the dielectric constant of 1236 and the polarization reversal time of 460[ns] were obtained and the breakdown of the film did not occur up to  $1 \times 10^{10}$  cycles at the voltage of 7[V] by the bipolar acceleration. The remanent polarization and coercive field decreased with increasing the content of La in the range of 0~13[at%] and thin film of the PLZT(11/52/48) showed the value of 2.56[ $\mu C/cm^2$ ] and 21.1[kV/cm], respectively.

**Key Words(중요용어)** : PLZT thin film (PLZT 박막), Sol-Gel method(졸-겔법), Polarization reversal time(분극 반전 시간), Dielectric properties(유전특성)

### 1. 서 론

최근 높은 유전상수 특성을 갖는 강유전체 세라믹스를 박막화하여 DRAM(Dynamic Random Access Memory)과 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행중이다.<sup>1)</sup> DRAM으로의 응용시에는 박막에 전계를 가하였을때의 포화분극값과 전계를 제거한 후의 잔류분극값을 각각 디지털 신호 '1'과 '0'으로 인식, 이를 정보로서 저장하게 되며, 박막의 유효 전하밀도가 포화분극과 잔류분극의 차에 비례하기 때문에 DRAM용 커패시터 재료로서 잔류분극값은 상대적으로 작으나 높은 유전상수를 갖는 BST, PLZT 등이 주로 연구되고 있다.<sup>2)</sup>

Perovskite 구조를 갖는 강유전체 박막의 제조는

1955년 Feldman<sup>3)</sup>이 flash evaporation법으로 Pt기판위에 BaTiO<sub>3</sub> 후막을 합성한 이래, 1969년 Pennebaker<sup>4)</sup>가 SrTiO<sub>3</sub>를 RF sputtering법으로, 1970년 Shintan<sup>5)</sup>등은 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 DC diode sputtering법으로 증착하였다.

1976년 Oikawa등<sup>6)</sup>은 PZT와 PLZT 박막을 e-beam evaporation법으로 증착하였으며, 1980년대에 들어 Budd등<sup>7)</sup>은 Sol-Gel법에 의한 PZT, PLZT, PbTiO<sub>3</sub>등의 강유전체 박막의 제조법을 체계적으로 연구하였다.

본 연구에서는 장치 의존성이 적고 저온 소성이 가능하며, 화학양론적 제어가 가능한 Sol-Gel법을 이용하여 강유전체  $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ( $x=0\sim 13[at\%]$ ) 박막을 제조하였다.

제작된 박막에 대해 열처리온도 및 La 첨가량에 따른 결정화 특성을 고찰하였으며, 유전특성, 이력곡선 및 피로특성등 전기적 특성을 측정하여 DRAM용 소자로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

\* : LG 반도체 ULSI 연구소

\*\* : 광운대학교 전자재료공학과, 신기술연구소

\*\*\* : 서남대학교 전자공학과

접수일자 : 1996년 1월 31일

심사완료 : 1996년 7월 23일

### 2. 실험

2-1. 박막의 제조

Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>의 시료를 (Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (x=0~13[at%])의 조성식에 따라 평량을 한 후 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다. coating solution의 최종농도는 0.3 M로 조절하였으며, 기판은 p형 Si를 사용하였으며 그 위에 SiO<sub>2</sub>, Ti, Pt를 각각 100[nm], 100[nm], 150[nm]으로 증착시켰다. 최종 제작된 박막의 두께는 약 300[nm]이었으며, 상부전극으로 직경 250 [μm]의 마스크로 금전극을 진공증착하여 제반특성을 측정하였다.

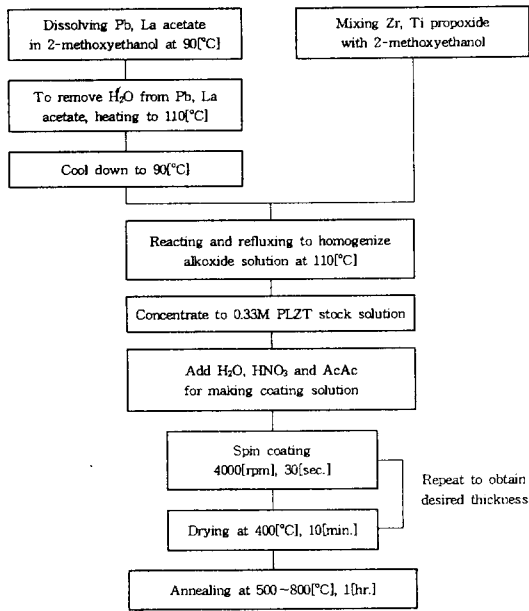


그림 1. PLZT 박막의 제조공정  
Fig. 1. PLZT thin film fabrication process.

2-2. 측정

PLZT(x/52/48) 박막의 La 첨가량과 열처리 온도에 따른 결정학적 특성과 pyrochlore상의 형성 여부를 관찰하기 위해 X-선 회절분석(Rigaku, RTP300 RC X-ray generator)을 하였다.

유전특성은 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 사용하여 측정하였으며, Sawyer-Tower회로를 이용하여 이력곡선으로 부터 잔류분극 및 항전계를 계산하였다. 조성에 따른 분극반전시간을 측정하기 위해 그림 2의 회로를 구성하였으며, 피로특성을 측정하기 위해 시편에 ±10[V]의 펄스를 10<sup>6</sup>회, 10<sup>8</sup>회, 10<sup>10</sup>회 가한후의 잔류분극과 항전계의 변화를

조사하였다.

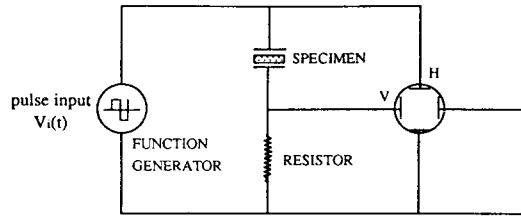


그림 2. 분극반전시간 측정회로  
Fig. 2. Circuit for the measuring of the polarization reversal time.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 PLZT(5/52/48) 박막을 500~800°C에서 1시간 열처리한 후의 X-선 회절분석 결과이다. 500°C에서 열처리한 시편의 경우 pyrochlore상이 일부 관찰되었으며, 600°C 이상의 경우 pyrochlore상은 거의 소멸되어 페로브스카이트상이 지배적이 되었다. 따라서 600°C의 열처리 온도는 PLZT 박막을 합성하기에 충분한 온도라 사료되어지며, 그림 4는 600°C에서 열처리한 PLZT (x/52/48) 박막의 La 첨가량(2, 5, 11, 13[at%])에 따른 X-선 회절분석 결과이다. La의 첨가량이 11[at%]까지 첨가된 경우 X-선 회절모양의 큰 변화는 없었으나 13[at%] 첨가된 경우 pyrochlore상이 관찰되었으며, 이는 La이 다량으로 첨가됨에 따라 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 pyrochlore상이 형성되었기 때문으로 사료된다.

그림 5는 열처리 온도에 따른 PLZT (5/52/48) 박막의 유전상수 및 유전손실 특성을 나타낸 것이다. 500°C에서 열처리한 시편의 경우 X-선 회절분석에서 관찰된 pyrochlore상으로 인하여 유전상수가 작게 나타났으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하여 700°C에서 열처리한 시편의 경우 966의 최대값을 나타내었다. 800°C에서 열처리한 시편은 박막표면에서의 Pb 휘발에 기인하여 유전상수가 감소하는 것으로 사료된다. 유전손실은 전 열처리 온도 범위에서 2.7[%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다.

PLZT(5/52/48) 박막을 700°C에서 열처리하였을 경우 최대의 유전상수를 나타내었으나, 반도체 소자 제작시 PLZT 박막의 하부층에 미치는 열적충격을 최소화하기 위해 비교적 양호한 유전특성을 나타내는 600°C에서 열처리한 시편을 선택하여 La 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실 특성을 조사

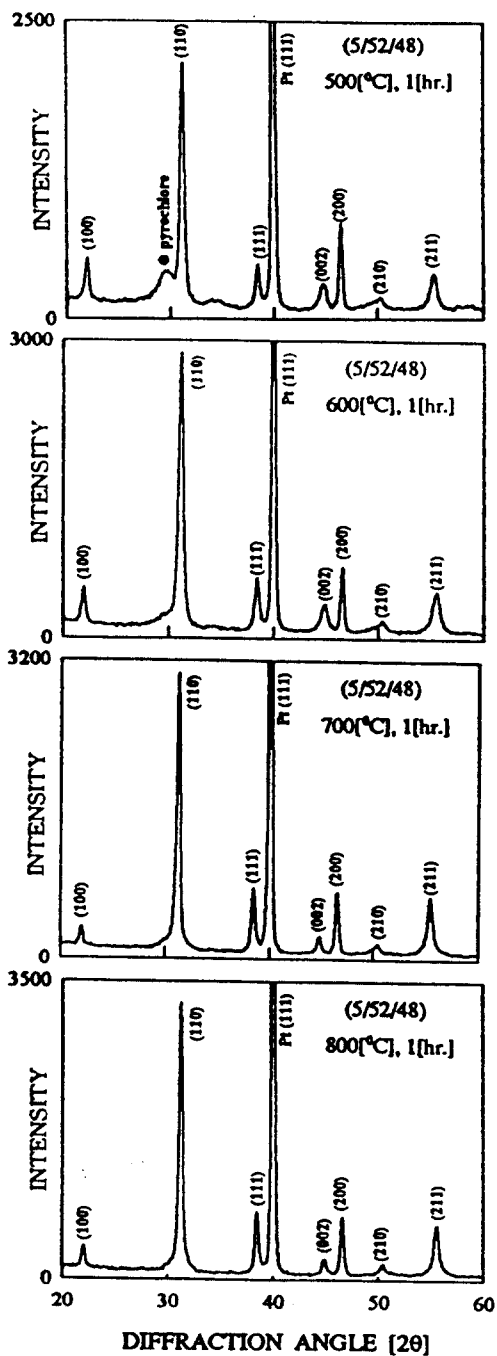


그림 3. PLZT(5/52/48) 박막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절모양

Fig. 3. XRD pattern of PLZT(5/52/48) thin films for varying the annealing temperature.

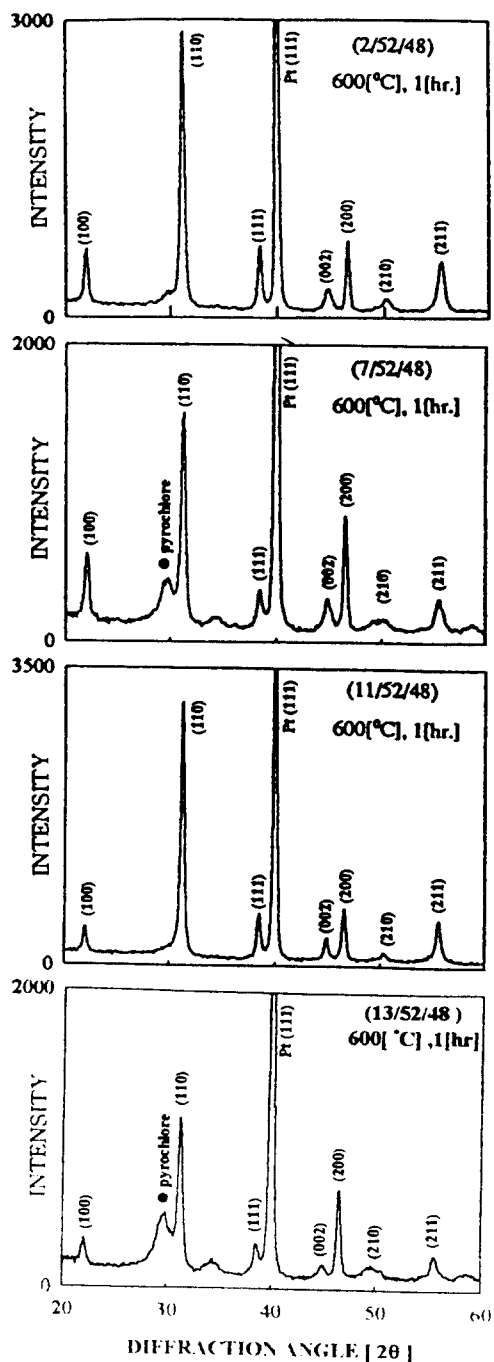


그림 4. La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48) (x=2, 5, 11, 13) 박막의 X-선 회절모양

Fig. 4. XRD pattern of PLZT(x/52/48) (x=2, 5, 11, 13) thin films for varying the La content.

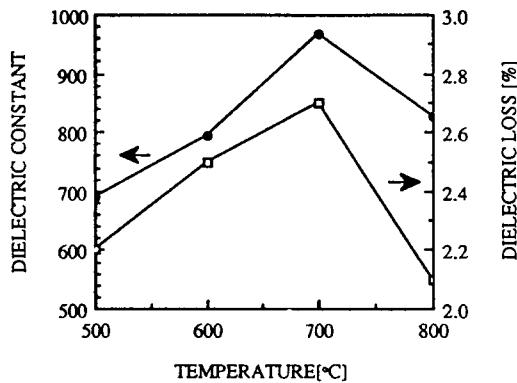


그림 5. 열처리 온도에 따른 PLZT(5/52/48) 박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실  
 Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss of PLZT(5/52/48) thin film capacitors for varying the annealing temperature.

하여 그림 6에 나타내었다. 본 연구의 PLZT 박막의 경우도 PLZT 벌크 시료의 La의 첨가량에 따른 유전상수 측정 결과와 유사한 경향을 나타내었으며<sup>8)</sup>, La첨가량이 11[at%]에 이룰때 까지 유전상수는 계속 증가하여 1236의 최대값을 나타내었으며, 그 이상 La를 첨가한 경우 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었다. 유전손실은 La 첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 전 범위에서 3.3 [%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다.

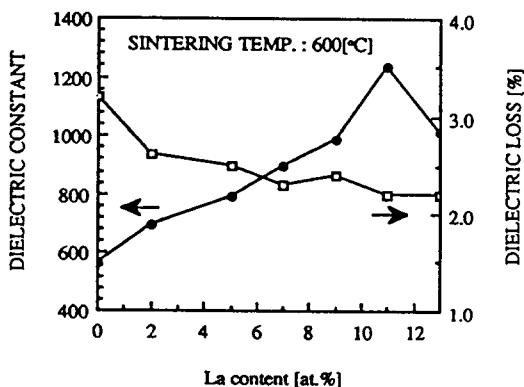


그림 6. La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48) 박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실  
 Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss of PLZT(x/52/48) thin film capacitors for varying the La content.

그림 7은 PLZT(x/52/48) 박막의 La 첨가량에 따른 잔류분극과 항전계특성을 나타낸 것이다. La

가 첨가되지 않은 시편의 잔류분극과 항전계는 각각  $5.89[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 와  $57.5[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었으며, 13[at%] 첨가된 시편에서는 각각  $1.37[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 과  $16.86[\text{kV}/\text{cm}]$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 La의 첨가량이 증가함에 따라  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트의 A-자리에 Pb-공격자가 증가하여 내부응력의 감소 및 도메인의 이동이 용이하기 때문으로 사료되며, 이러한 잔류분극의 감소현상은 박막의 유효 전하밀도를 증가시키므로 DRAM용 커패시터로의 응용시 유용하다.

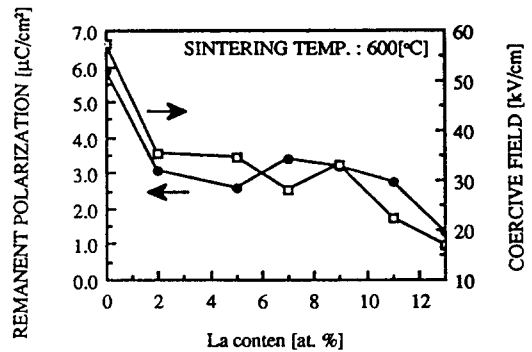


그림 7. La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48) 박막 커패시터의 잔류분극 및 항전계  
 Fig. 7. Remanent polarization and coercive field of PLZT(x/52/48) thin film capacitors for varying the annealing temperature.

그림 8은 PLZT(x/52/48) (x=0, 5, 11) 박막 커패시터의 분극반전 특성을 측정된 결과이며, 분극반전 시간의 직렬저항 의존성을 관찰하기 위해 10[Ω]과 100[Ω]의 두가지에 대해 측정하였다. 10[Ω]의 저항을 사용한 경우 시정수의 감소로 인하여 빠른 분극반전 시간을 나타내었으며, La의 첨가량이 증가할수록 시간은 더욱 빨라지는 경향을 나타내었다. La의 첨가량이 11[at%] 이고, 직렬 저항이 10 [Ω]인 경우 460[nsec]의 양호한 분극반전 특성을 나타내었다.

PLZT 박막을 메모리소자의 유전체막으로 사용한 경우 정보의 읽고 쓰는 과정의 반복으로 인하여 박막에 스트레스를 가하게되어 박막의 전기적 특성을 저하시키는 피로현상이 발생한다. 이러한 현상은 박막이 DRAM으로 사용되는 경우 잔류분극 및 항전계의 감소에 의해 결국 절연파괴에 이른다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 피로현상을 측정하기 위해 처녀상태의 P-E 이력곡선을 측정하고 분극반전 횟수를 각각  $10^6$ 회,  $10^8$ 회,  $10^{10}$ 회 인가한 후의 P-E 이

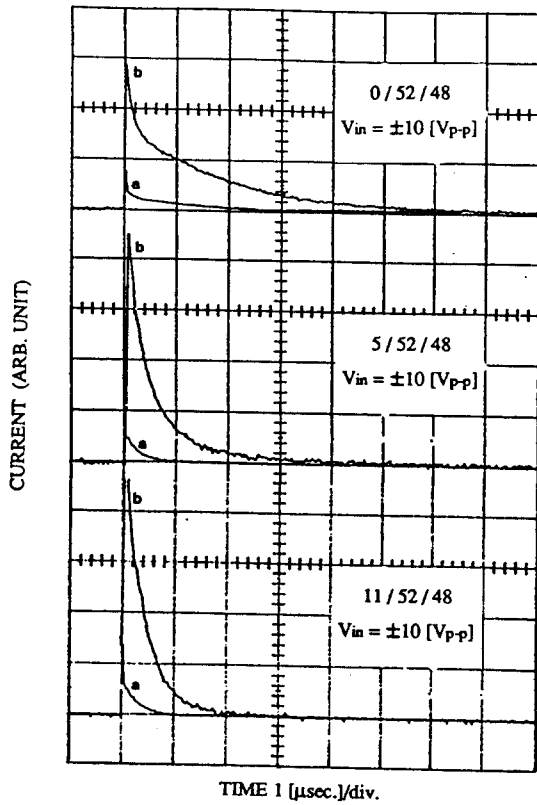


그림 8. PLZT(x/52/48) (x=0, 5, 11) 박막 커패시터의 분극반전 특성(a : 10[Ω], b : 100[Ω])  
 Fig. 8. Polarization reversal characteristics of PLZT(x/52/48) (x=0, 5, 11) thin film capacitors. (a : 10[Ω], b : 100[Ω])

력곡선을 측정하여 그림 9에 나타내었다. 분극반전 횟수가 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 처녀 상태에 비해  $10^{10}$ 회 인가한 경우 각각  $2.18[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $20.82[\text{kV}/\text{cm}]$ 에서  $0.59[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $6.94[\text{kV}/\text{cm}]$ 로 감소하여 슬립형태의 이력곡선을 나타내었지만 절연과피는 일어나지 않았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 La(0~13[at%]) 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48)박막을 제조하였으며, 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 600[°C], 1[hr] 열처리한 시편의 경우 La의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며, La 첨가량이 11[at%]일때 1236의 최대 유전상수

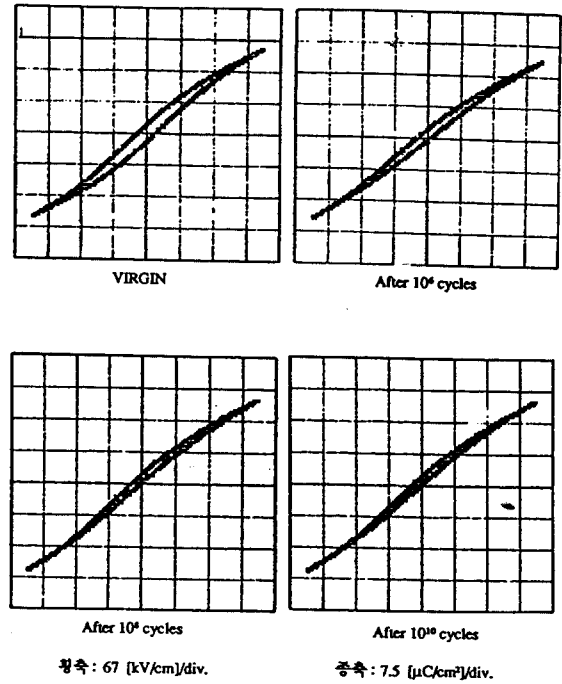


그림 9. PLZT(11/52/48) 박막 커패시터의 구형과 인가 횟수에 따른 이력곡선의 피로현상 (횡축 : 67[kV/cm/div., 종축 : 7.5 [μC/cm<sup>2</sup>]/div.)  
 Fig. 9. Fatigue characteristics of PLZT(11/52/48) thin film capacitors for varying the number of input pulse.(Horizontal : 67 [kV/cm/div., Vertical : 7.5 [μC/cm<sup>2</sup>]/div.)

- 를 나타내었다. 유전손실은 전 조성에 대해 3.3 [%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다.
2. La 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계는 계속 감소하였으며, 13[at%] 첨가한 경우 그 값이 각각  $1.37[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $16.86[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 특성을 나타내었다.
3. La를 11[at%] 첨가하고 직렬저항을 10[Ω]으로 하였을때 시편의 분극반전 시간은 460 [nsec.]의 양호한 특성을 나타내었다.
4. 구형과 인가 횟수가 증가함에 따라 피로현상이 발생하였으며, PLZT(11/52/48) 조성의 경우  $10^{10}$ 회의 구형과를 인가한 경우 잔류분극 및 항전계는 각각  $0.59[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ ,  $6.94[\text{kV}/\text{cm}]$ 이었으나, 절연과피현상은 발생하지 않았다.

#### 참 고 문 헌

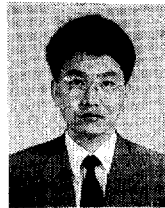
1. C. Sudhama, J. Kim et al., "Polarity and area dependence of reliability characteristics of sputtered and Sol-Gel derived thin films for DRAM applications", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.243, pp.147~152, 1992
2. 황철성, "고유전율 박막 재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol.9, No.6, pp.605~611, 1994
3. C. Feldman, "Formation of thin films of BaTiO<sub>3</sub> by evaporation," Rev. Soc. Instr., Vol. 26, pp.463~466, 1955
4. W.B. Pennebaker, "RF sputtered strontium titanate films", IBM J. Res. Dev., pp.686~695. 1969
5. Y. Shintani et al., "Preparation of thin film BaTiO<sub>3</sub> films by DC diode sputtering", J. Appl. Phys. Vol.41, pp.2376~2380, 1970
6. M. Oikawa, K. Toda "Preparation of PZT thin films by an electron beam evaporation technique", Appl. Phys Lett., Vol.29, p.491, 1976
7. K.D. Budd, "Sol-Gel processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PZT, PLZT thin films", Brit. Ceram. Proc., Vol.36, pp.107~121, 1985
8. L.M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, pp.431~432, 1987
9. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications", Elsevier Sci. Pub., pp.133~136, 1991
10. K. Amanuma et al., "Fatigue characteristics of Sol-Gel derived Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films", Jap. J. Appl. Phys., Vol.33, pp.5211~5214, 1994

저자소개



박준열

1968년 4월 15일생. 1991년 2월 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1995년 8월 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 LG 반도체 ULSI 연구소 제작.



이성감

1963년 5월 1일생. 1985년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과(공학박). 1994년 현재 서남대학교 전자과 전임강사.



정장호

1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1990년 광운대학교 전자재료공학과(석사). 현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.



이영희

1950년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1985년~86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수.