

# RF Power에 따른 PZT/BST 이종층 박막의 구조 및 유전 특성

論 文
54C-1-3

## The Structural and Dielectric Properties of the PZT/BST Heterolayered Thin Films with RF Power

李相喆<sup>†</sup> · 南成必<sup>\*</sup> · 李成甲<sup>\*\*</sup> · 李永熙<sup>\*\*\*</sup>  
 (Sang-Chul Lee · Sung-Pil Nam · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

**Abstract** - The  $Pb(Zr_{0.32}Ti_{0.48})O_3/(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$  [PZT/BST] heterolayered thin films were deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by using the RF sputtering method with different RF power. The PZT/BST heterolayered thin films had the tetragonal structure of the PZT phase and BST phase. Increasing the RF power, the intensity of the PZT (100), (110) peaks and BST (111) peaks were decreased and the intensity of the BST (100), (110) peaks were increased. The thickness ratio of the top layered BST thin film and the bottom layered PZT thin film was 2 to 1. The atomic concentration of the Ba, Sr, Pb, Zr, Ti atoms were constant in the PZT thin films and BST thin films, respectively. The Pt atom was diffused to the PZT region in the PZT/BST heterolayered thin films deposited at condition of 60[W] RF power. Increasing the frequency, dielectric constant and loss of the PZT/BST heterolayered thin films were decreased. The dielectric constant and loss of the PZT/BST heterolayered thin films deposited with RF power of 90[W] were 406 and 3%, respectively.

**Key Words** : PZT/BST Heterolayered Thin Films, RF Sputtering Method, RF Power

### 1. 서 론

산업화의 발전에 따라 급격한 기술의 발전이 이루어지고 있으며, 이러한 기술의 발전에서 전자소자들은 고기능성과 더불어 소형화, 소 전력화가 두드러지게 나타나고 있다. 그 중 캐패시터 및 DRAM 등의 메모리 분야에서는 기존의 유전체 재료들을 강유전체 세라믹스로 대체하여 다양한 기능 및 소형화에 많은 노력을 경주하고 있다.[1]

강유전체 세라믹스는 높은 유전율 및 낮은 유전손실을 가지고 있어 고유전율을 이용한 DRAM용 전하축적 재료 뿐만 아니라 hysteresis 특성을 이용한 FRAM (Ferroelectric RAM) 비휘발성 메모리소자로 응용하는데 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 강유전체 재료 중에서도 PZT의 경우 Zr/Ti의 조성비에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내어 초전 센서 및 비선형 광학소자, 압전 변환소자로의 응용이 가능하며, 높은 잔류분극 상태를 가지고 있어 비휘발성 메모리 소자로의 응용이 가능한 재료이다. 그러나 일반적으로 강유전체 박막은 물질에 따라 높은 누설전류 및 박막화에 따른 낮은 유전율, 조성 불균일 등 아직까지 해결하여야 하는 많은 요소를 포함하고 있다. 특히 PZT의 경우, Pb의 휘발에 따른 신뢰성 및 제조공정상의 환경오염 등의 문제점을 가지고 있다.

최근에는 이러한 문제점을 해결하고자 상유전체 박막의 응용에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.[2-8] 이러한 상유전체 재료로서는 BT계열 세라믹스가 있으며, 박막화에 따른 다양한 유전특성을 나타내고 있다. 그러나 이러한 상유전체 재료들 또한 하부전극 종류 및 전극과의 계면 특성에 따라 유전 특성 및 전기적 특성에 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.[9-11]

강유전체 및 상유전체 세라믹스 박막의 문제점을 해결하기 위해 다양한 연구가 현재 진행되고 있으며, 특히 단일박막 대신 이종층 박막 형성을 통하여 이러한 문제점들을 개선하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 이종층 박막은 서로 다른 세라믹스 박막을 형성하므로, 세라믹스 박막간의 계면특성을 조절하여 유전 및 전기적 특성을 개선할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 PZT 박막에서의 Pb의 휘발 억제 및 결정립계의 배향특성을 향상하기 위해 하부박막으로 PZT 박막을 사용하였으며, 상유전상으로서 안정적인 구조적 특성을 가지는 BST 박막을 상부박막으로 한 PZT/BST 이종층 박막을 RF sputtering method를 이용하여 제조하였다. 이러한 PZT/BST 이종층 박막을 rf power를 달리하여 제작한 후 박막의 구조 및 유전특성에 대해 조사하여, 미세적층형 캐패시터 및 메모리 소자 유전체 재료로의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

### 2. 실 험

#### 2.1 이종층 박막의 제작

RF sputtering method에 사용하기 위해 먼저 Pb

<sup>†</sup> 교신저자, 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程  
 E-mail : lsc3787@explore.kw.ac.kr

<sup>\*</sup> 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程

<sup>\*\*</sup> 正會員 : 西南大學 電氣電子工學科 教授 · 工博

<sup>\*\*\*</sup> 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2004년 8월 31일

最終完了 : 2004년 11월 10일

(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>와 (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 타겟을 일반소성법을 이용하여 제조하였다. 출발물질로는 PbO(99.9%), ZrO<sub>2</sub>(99.9%), TiO<sub>2</sub>(99.9%), BaCO<sub>3</sub>(99.9%), SrCO<sub>3</sub>(99.9%)을 사용하였으며, 각각 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 조성에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 물을 이용하여 볼밀을 24시간동안 수행하였다. 볼밀한 시료를 100℃에서 2시간동안 건조 한 후, PZT 및 BST 를 각각 700℃, 1100℃에서 2시간 동안 1차 열처리를 하였다. 1차 열처리를 한 시료에 3wt%의 PVA를 첨가하여 핸드밀로 혼합 분쇄한 후 100 mesh의 체로 체치기를 하였다. 이 시료를 원통형 금형(Φ=2 inch)에 넣고 일정압력(0.8 ton)을 가해 지름 5.08 cm의 원통형 PZT, BST 시편을 만들었다. 성형된 시편을 각각 1200℃, 3시간[PZT] 및 1300℃, 2시간[BST]으로 2차 열처리를 하였으며, 양면을 연마 표면처리 하였다. 이와 같은 타겟의 제조 공정을 그림 1에 나타내었다.

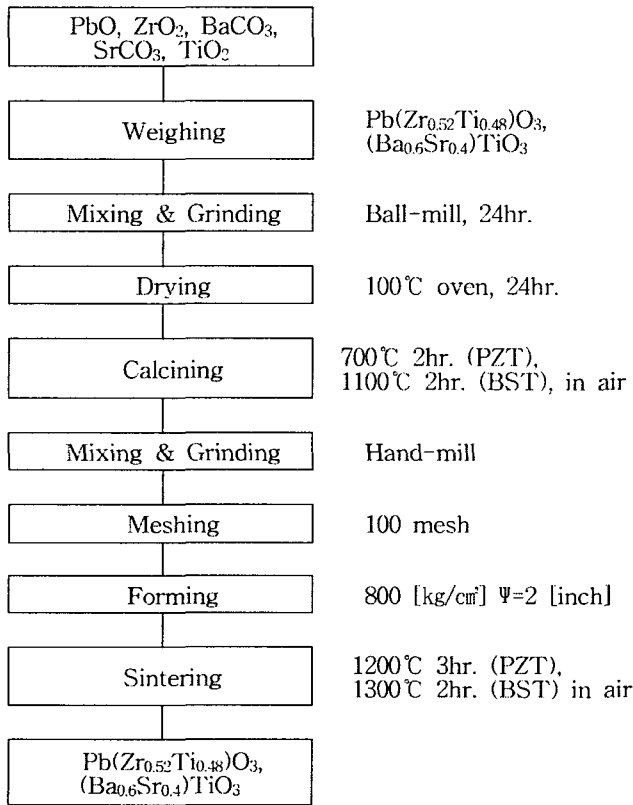


그림 1. Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 타겟의 제조 공정  
 Fig. 1. Manufacturing of the Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> target

제조한 타겟을 으로 RF sputtering method를 이용하여, 상부전극인 Pt 와 Ti 보호층 으로 되어있는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 PZT/BST 이중층 박막을 제조하였으며, 공정조건으로는 Ar/O<sub>2</sub> 의 비율 80/20, 증착압력은 1×10<sup>-2</sup>[Torr](PZT), 1.5×10<sup>-2</sup>[Torr](BST), 기판온도는 150℃로 하였다. RF Power 는 60, 70, 80, 90[W]로 변화하여 PZT/BST 이중층 박막을 제조하였다. 유전특성을 조사하기 위해 박막 상부의 전극으로는 Au를 metal mask 및 thermal evaporator를 이용하여 증착하였다. 이상의 공정 조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. PZT/BST 이중층 박막의 공정 조건

Table 1. Deposition condition of the PZT/BST heterolayered thin films

Target	PZT(52/48)	BST(60/40)
Substrate	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	
RF Power	60, 70, 80, 90[W]	
Ar/O <sub>2</sub>	4/1	
Substrate Temp.	150℃	
Sub.-Target distance	80mm	
Deposition Pressure	1×10 <sup>-2</sup> Torr	1.5×10 <sup>-2</sup> Torr

2-2. 측정

rf power에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 결정 구조 및 상변화를 조사하기 위해 x-선 회절분석을 하였으며, 박막간의 계면 및 하부전극과 하부 박막층(PZT 박막)간의 계면을 조사하기 위해 SEM을 사용하였다. 또한 PZT/BST 이중층 박막의 깊이에 따른 조성분석을 조사하기 위해 AES를 이용하여 depth profile을 측정하였다. PZT/BST 이중층 박막의 주파수 변화에 따른 유전특성을 조사하기 위해 impedance analyzer(HP4192)를 이용하여 rf power에 따른 유전상수 및 유전손실의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 rf power에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 x-선 회절모양을 나타내고 있다. 모든 PZT/BST 이중층 박막에서 높은 유전특성을 가지는 정방정 구조의 PZT(100), (101), (110) 피크 와 BST (111), (110), (100), (200), (210), (211) 피크가 나타났다. rf power의 증가에 따라 PZT (100) 및 (110) 피크의 경우, 회절강도의 증가 및 반치폭의 감소하는 현상을 나타내었다. 일반적으로 스퍼터 되어 나오는 원자들은 rf power에 의해 대부분의 운동에너지를 얻게 되며, 이러한 운동에너지를 원자들이 박막을 형성하는데 사용되어진다. 이러한 PZT (100), (110) 피크의 변화는 보다 높은 rf power에 의해 하부층인 PZT 박막이 보다 치밀하게 정방정의 결정구조로 성장하였음을 나타내는 것이다. rf power의 증가에 따라 상부층의 BST 박막의 경우, BST(111) 피크의 회절강도는 감소하였으며 BST(100), (200), (211) 피크의 회절강도는 증가하였다. 이는 하부층에 있는 PZT가 (100) 및 (110) 상으로 치밀한 결정 성장을 함에 따라 BST(111) 보다는 PZT 층과 보다 안정적인 BST(100), (200) 및 (211) 상으로 재결정화된 것으로 PZT 층에 의한 BST 층의 배향특성을 나타낸 것으로 생각된다.

그림 3은 rf power에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 단면 미세구조를 나타내고 있다. 모든 박막에서 상부층 BST 박막

과 하부층 PZT 박막간의 계면 및 PZT 박막과 하부전극 Pt 간의 계면은 명확하게 구별되었다. 그러나 90[W]의 rf power 에서 증착한 PZT/BST 이중층 박막에서는 하부전극과의 계면에서 각 층이 명확하게 구별되지 않았다. 일반적으로 스퍼터링 과정에서 스퍼터된 원자들이 큰 운동에너지를 가지는 경우, 이미 결정화된 원자에 운동에너지가 전달되어 결정원자들의 이동을 통한 재결정화 및 확산 등의 현상을 나타낸다. 따라서, 이러한 계면현상은 높은 rf power에 의해 스퍼터된 원자들의 큰 운동에너지가 PZT 층을 형성하는 원자에 전달되어 나타나는 재결정화 과정에 의해 나타난 것으로 생각된다. 이러한 PZT/BST 이중층 박막에서 PZT 박막 및 BST 박막의 증착두께비율은 1:2 이었으며, PZT 박막과 BST 박막간의 증착두께 차이는 타겟의 상태 및 증착조건에 따라 결정되는 증착률의 차이 때문으로 생각된다.

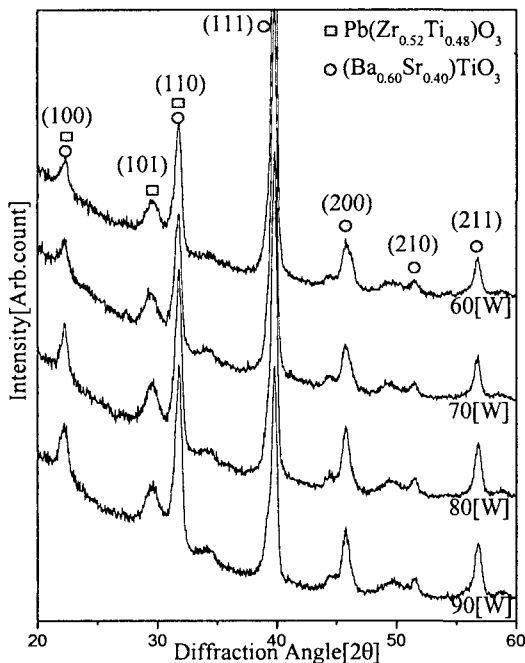
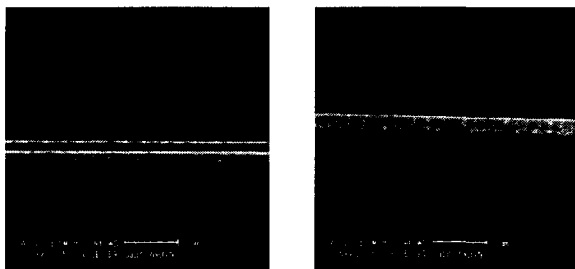


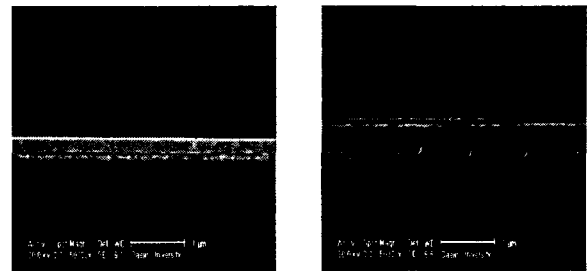
그림 2. RF Power에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 X-선 회절분석

Fig. 2. X-ray patterns of the PZT/BST heterolayered thin films with RF Power



(a) 60 [W]

(b) 70[W]



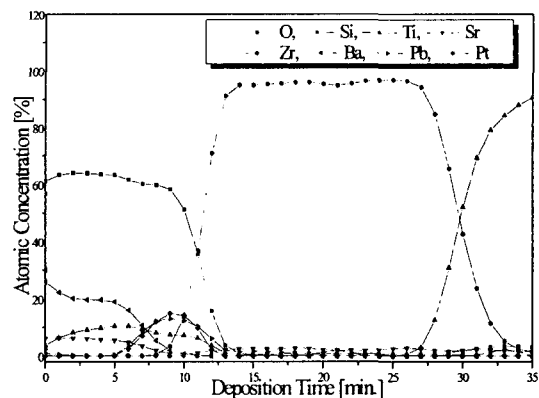
(c) 80 [W]

(d) 90 [W]

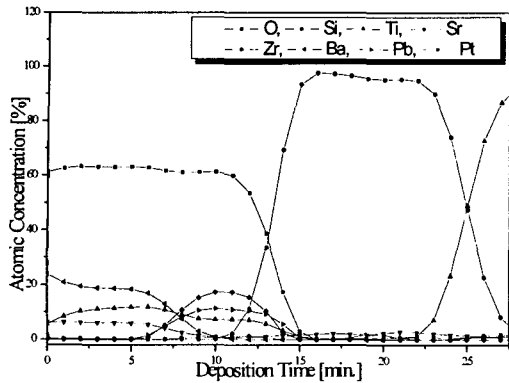
그림 3. RF Power에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 단면 SEM 사진

Fig. 3. Cross-Section SEM photography of the PZT/BST heterolayered thin films with the RF Power

rf power가 60[W]와 80[W]에서 증착한 PZT/BST 이중층 박막의 depth profile을 그림 4에 나타내었다. rf power가 60[W]과 80[W]에서 증착한 PZT/BST 박막의 표면에서는 많은 Ba 원자와 상대적으로 적은 Ti 원자 농도분포를 나타내었다. 이는 서로 다른 원자량과 이온화도에 따라 스퍼터되어 나온 원자들의 농도 차이에 의한 것으로 생각된다. 모든 박막에서 상부층인 BST 영역과 하부층인 PZT 영역에서 Ba, Sr, Ti, Pb 및 Zr 원자 농도가 일정하였으며, 상부층 BST 영역과 하부층 PZT 영역간의 계면은 원자들의 확산이 나타나지 않는 명확한 계면특성을 나타내었다. 그러나 하부전극 Pt와 하부층 PZT 영역에서는 Pt 원자가 하부층 PZT 영역으로 확산된 것을 확인 할 수 있었다. 특히 rf power가 60[W]에서 증착한 PZT/BST 이중층 박막의 경우, PZT 영역과 BST 영역의 계면까지 Pt가 확산되었음을 확인할 수 있었다. 이중층 박막에서의 유전특성은 이중층 박막간의 계면구조의 명확한 형성이 일정한 공간전하영역을 형성하고, 이러한 계면의 공간전하영역이 이중층 박막의 유전특성에 많은 영향을 주는 것으로 보고 되고 있다. 따라서, 본 연구에서도 하부전극 Pt의 확산은 PZT/BST 이중층 박막의 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.



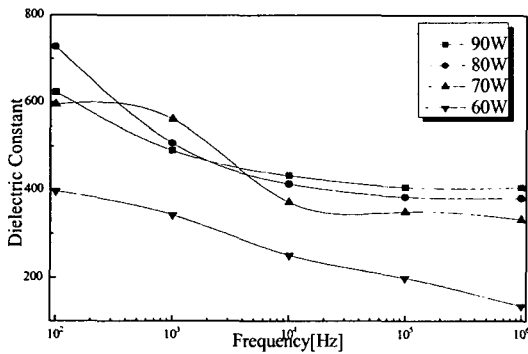
(a) 60 [W]



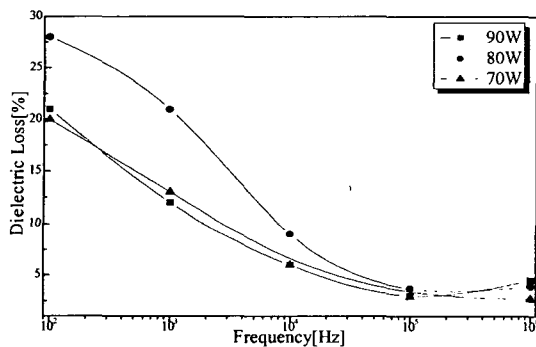
(b) 80 [W]

그림 4. RF Power 60[W], 80[W]로 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 Depth profile

Fig. 4. Depth profile of the PZT/BST heterolayered thin films deposited with RF Power of 60[W] and 80[W]



(a) Dielectric Constant



(b) Dielectric Loss

그림 5. 주파수 및 RF Power에 따른 PZT/BST 이종층 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 5. Dielectric constant and loss of the PZT/BST heterolayered thin films with the frequency and RF power

그림 5에서는 주파수 및 rf power에 따른 PZT/BST 이종층 박막의 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. 그림 5(a)에서 보듯이 PZT/BST 이종층 박막의 유전상수는 주파수의 증가에 따라 유전상수가 감소하는 전형적인 유전특성을 나타내고 있다. rf power를 70[W], 80[W], 90[W]로 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우, 1 [kHz]의 주파수에서 400~600 정도의 유전상수를 나타내었다. 이러한 PZT/BST 이종층 박막의 유전상수는 상부층의 BST 세라믹스가 상유전상수로서, PZT 세라믹스에 비해 낮은 유전상수를 가지기 때문에 PZT 세라믹스의 유전상수보다는 작으나 BST 세라믹스의 유전상수보다는 큰 값을 가진 것으로 생각된다. 그러나 rf power를 60[W]로 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우 400 이하의 낮은 유전상수를 가졌다. 이는 depth profile에서 확인한 것과 같이 하부전극인 Pt가 PZT 박막 내부로 과도하게 확산한 것에 의한 것으로 생각된다. 그림 5(b)에 나타난 유전손실의 경우, 주파수의 증가에 따라 유전손실이 감소하였으며, 1 [MHz]에서 다시 증가하였다. 일반적으로 유전손실은 박막 내부의 결함 및 결함을 통한 전자 및 이온의 이동 등의 세라믹스의 구조적 특성에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이종층 박막의 경우 내부에 박막간의 계면이 존재하고 이러한 계면이 공간전하영역과 같이 전자나 이온 등과 같은 전하의 이동을 제한 하므로써 단일박막에 비해 높은 주파수에서 낮은 유전손실을 가지는 것으로 생각되어진다. rf power를 90[W]로 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우, 100[kHz]에서 406의 유전상수 및 3%의 낮은 유전손실값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 스퍼터링 방법을 사용하여 PZT/BST 이종층 박막을 제작하였으며, rf power에 따른 박막의 구조 및 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. 모든 PZT/BST 이종층 박막은 이차상이 없는 정방정 구조의 안정적인 PZT 및 BST 상을 나타내었으며, rf power의 증가에 따라 PZT 상이 치밀한 결정구조로 성장하였으며, BST 상은 (111) 결정방향에서 (100), (110) 결정방향으로 변화하여 하부층인 PZT 박막에 의한 배향특성을 나타내었다.
2. rf power에 따라 증착한 모든 PZT/BST 이종층 박막에서 상부층 BST 박막과 하부층 PZT 박막간의 두께비는 2:1을 나타내었다.
3. rf power 70[W], 80[W], 90[W]에서 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우, 계면에서의 원자들의 확산이 없는 균일한 원자농도를 유지하고 있었다. 그러나 RF Power 60[W]에서 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우, 하부전극인 Pt가 PZT 영역으로 과도하게 확산되었다.
4. 주파수의 증가에 따라 PZT/BST 이종층 박막의 유전상수는 감소하는 전형적인 세라믹스의 유전특성을 나타내었으나, 유전손실은 100[kHz]에서 3%이하의 안정적인 유전손실특성을 나타내었다. rf power를 90[W]로 증착한 PZT/BST 이종층 박막의 경우 유전손실은 주파수

가 100[kHz] 이상에서 다소 증가하였다.

이상의 결론으로부터 rf power를 90[W]로 해서 증착한 PZT/BST 이중층 박막은 상부층 인 BST 박막과 하부층 인 PZT 박막간의 명확한 계면 구조 및 균일한 농도 등의 안정적인 구조적 특성과 100[kHz]에서 유전상수 406과 유전손실 3%의 우수한 유전특성을 나타내어 미세적층형 캐패시터 및 메모리 소자의 유전체 재료로서 응용이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 상부층과 하부층간의 계면구조의 분석 및 유전손실 변화와의 상관관계 등이 계속 연구되어야 할 것이다.

**감사의 글**

이 논문은 2004년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

[1] Newnham, R. E., "Ferroelectric Materials and Their Applications By Ynhuan Xu", J. A. Chem. Soc., Vol. 115 No.23, pp. 11061, 1993.

[2] Hedekazu Doi, Tsutomu Atsukil, "Influence of Buffer Layers and Excess Pb/Zr+Ti Ratios on Fatigue Characteristics of Sol-Gel-Derived Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films", Jpn. j. Appl. Phys. Vol.34, pp. 5105-5112, 1995.

[3] Katsuhiko Aoki, Yukio Fukuda, Ken Numata and Akitoshi Bishimura, "Electrode Dependences of Switching Endurance Properties of Lead-Zirconate-Titanate Thin-Film Capacitors", Jpn. j. Appl. Phys. Vol.35, pp. 2210-2215, 1996.

[4] F. Le Marrec, R. Farhi, B. Dkhil, J. Chevreul and M. G. Karkuta, "Absence of a PbTiO<sub>3</sub> phase transition in PbTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> superlattices", Journal of the European Ceramic society, Vol. 21, Issues 10-11, pp. 1615-1618, 2000.

[5] L. Li and X. M. Chen, "Ferroelectric/antiferroelectric layered ceramics in PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system", Materials Science and Engineering B, Vol. 108, Issue 3, pp. 200-205, 2004.

[6] Weiguo Liu, Jong Soo Ko and Weiguang Zhu, "Preparation and properties of multilayer Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> thin films for pyroelectric application", Thin Solid Films, Vol. 371, Issues 1-2, pp. 254-258, 2000.

[7] I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, H. Sakakima and T. Hirao, "Crossing and characterization of ferroelectric thin films by multi-ion-beam sputtering", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol 112, Issues 1-4, pp. 125-128, 1996.

[8] Can Wang, "Dielectric properties of Pb(Zr<sub>20</sub>Ti<sub>80</sub>)O<sub>3</sub>/Pb(Zr<sub>80</sub>Ti<sub>20</sub>)O<sub>3</sub> multilayered thin films prepared by rf magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 82 No. 17, pp. 2880-2882, 2003.

[9] M. Azuma et al., "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp. 109~117, 1992.

[10] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Films MFIS-Structures, Ferroelectrics", Vol. 143, pp. 239~250, 1993.

[11] Yoichi Miyasaka, "High Dielectric (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films for ULSI DRAM Application", Extended Abstracts of 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, Osaka, pp. 506~508, 1995.

**저 자 소 개**



**이 상 철(李相喆)**

1998년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정  
Tel : 02-940-5164  
E-mail : lsc3787@explore.kw.ac.kr



**남 성 필(南成必)**

2002년 수원대 공대 전자재료공학과 졸업. 2004년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정.  
Tel : 02-940-5164  
E-mail : redheart@kw.ac.kr



**이 성 갑(李成甲)**

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학); 현재 서남대학교 전기전자공학부 조교수.  
Tel : 0671-620-5246  
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr



**이 영 희(李永熙)**

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1985~1986년 Penn. State MRL 객원 연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수  
Tel : 02-940-5164, Fax : 02-918-8084  
E-mail : yhlee@daisy.kw.ac.kr