

PLZT 박막의 제조 및 유전 특성에 관한 연구

박준열*⁰, 박인길*, 이성갑**⁰, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과, **서남대학교 전자공학과

A Study on the Preparation and Dielectric Properties of the PLZT Thin Films.

Park Joon-Yeol*⁰, Park In-Gil*, Lee Sung-Gap**⁰, Lee Young-Hie*

*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ.

**Dept. of Electronic Eng. Seo Nam Univ.

ABSTRACT

Thin films of the $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($x=0 \sim 13$ [at.%]) were prepared by Sol-Gel method. Multi-layer PLZT thin films were fabricated by spin-coating on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The crystallinity and microstructure of the films were investigated with the sintering condition.

At the sintering temperature of 600[°C], the perovskite phase was dominant.

PLZT (11/52/48) thin films sintered at 600[°C], 1[hr.] had good dielectric constant (1236), dielectric loss (2.2[%]), remanent polarization (1.37 [μC/cm²]) and coercive field (16.86 [kV/cm]), respectively.

1. 서론

1980년대 중반이후 메모리 소자의 고집적화와 저전력화가 급속도로 진행되면서 기존의 전하 축적 물질인 SiO₂, Si₃N₄ 그리고 이 두 물질을 적층시킨 ONO (Oxide-Nitride-Oxide)구조의 물질을 대체할 새로운 물질의 개발이 요망되고 있다¹⁾.

따라서 기억소자에서 고유전율을 갖는 새로운 유전체막의 개발은 필연적이며 고유전율을 갖는 강유전체 재료를 박막화하여 구동전압을 낮추어 이를 반도체 분야에 응용하

고자하는 연구가 활발하다. 이러한 강유전체 재료로서는 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에의 응용이 유망한 큰 잔류분극값을 갖는 PZT, BaTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂등과, 잔류분극 값은 상대적으로 작으나 높은 유전상수값을 갖는 BST, PLZT등을 DRAM(Dynamic Random Access Memory)에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다.²⁾

박막 제조법은 크게 CVD법, sputtering법, Sol-Gel법의 3가지로 나눌수 있으며, 본 연구에서는 이중에서 장치 의존성이 크지 않으며 저온 공정이 가능하며 화학당량적 제어가 용이하고 대면적에 걸쳐 균일한 두께의 박막 제조가 가능한 Sol-Gel 법을 이용하여, Zr:Ti의 비를 52:48로 고정시키고 La의 양을 0~13 [at.%]까지 변화시키면서 PLZT stock solution을 제작한 후 barrier layer로서 Ti층이 첨가된 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 spin-coating하였으며, 이를 400[°C]에서 건조시키고, 최종적으로 소결을 거쳐 고유전율의 PLZT 강유전체 박막을 제작하였다.

제작된 박막에 대해 제작조건에 따른 결정화 특성과 미세구조를 X선 회절분석(XRD), 주사 전자현미경 분석(SEM)을 통하여 고찰하였으며 유전적, 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공증착법으로 은(Ag)을 상부전극으로 장착하여 PLZT 박막커패시터의 유전율, 유전손실, 이력곡선등의 유전특성을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

각 시료를 전자천평을 사용하여 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 13$ [at.%])의 조성식에 맞게 평량하였다. 이 과정에서 소결시 박막의 표면에 생기는 편흔등의 결함의 형성원인이 되는 시편내부에서의 Pb의 휘발을 보상해주기 위하여 10[mole%]의 Pb acetate를 과잉 첨가하였다. 평량을 마치면 그림 1의 제조 공정에 따라 0.33M의 stock solution을 제조하였다.

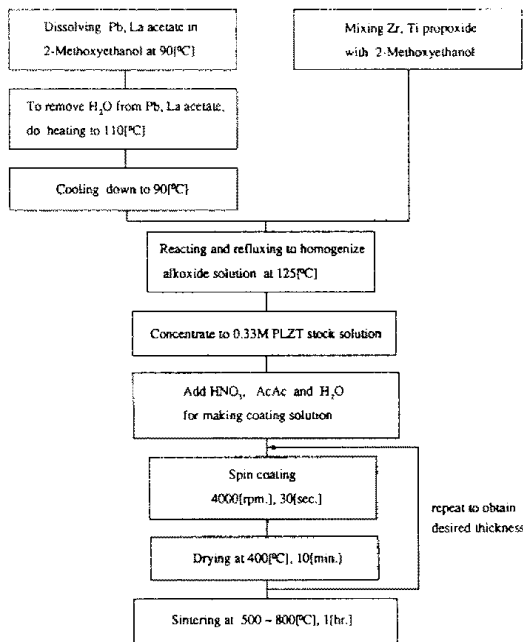


그림 1. PLZT 박막의 제조 공정

제조된 PLZT stock solution을 부분수화 시키고 수화 속도를 조절하기 위해 PLZT 1[mole]당 증류수 2[mole]와 질산액 (HNO_3) 0.2 [mole]을 각각 넣어주었으며, 용액안정제로서 Acetylacetone을 1 [mole] 첨가한 후, 완전 밀폐된 시약병에 넣고 24시간 aging 하여 코팅 용액으로 사용하였다. 코팅용액의 aging 시간이 길어질 경우 원치않는 gelation 반응이 야기될 수 있으므로 준비되는 즉시 사용하였다.

본 연구에서 사용한 기판은 p형 silicon wafer (100) 위에 100[nm] 두께의 SiO_2 를 형성시키고, barrier layer와 하부전극으로써 100[nm]의 Ti와 150[nm]의 백금(Pt)을 각각 sputtering 방법으로 형성시킨것을 사용하였다. 기판은 박막 형성전 Trichloroethylene, Acetone, Methanol, 증류수의 순으로 4단계 화학적 세척을 한후 사용하였으며, 코팅시 용액의 제조과정과 수화 과정에서 생길 수 있는 부유물과 불순물을 제거하기 위해 직경 0.2[μm]이상의 불순물을 제거할수 있는 syringe filter(Gelman science 4225)를 사용하였다. 소결 온도는 500[°C]에서 800[°C]까지 변화시켰으며 소결시간은 60분으로 고정하였다. 소결후 박

막의 두께는 약 300[nm]였으며 유전 특성을 측정하기 위하여 박막위에 진공증착법으로 상부전극을 형성시켰다. 이때 상부전극으로는 은(Ag)을 사용하였다.

2-2. 측정

코팅막의 소결중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 관찰하여 이에따른 박막의 소결조건 및 특성변화를 조사하기 위해 시차열분석 (DTA, Differential Thermal Analysis) 및 중량열분석 (TGA, Thermal Gravimetric Analysis)을 하였다.

PLZT 박막의 조성과 열처리 온도에 따른 결정학적 특성과 pyrochlore상의 형성 여부등을 관찰하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 또한 박막의 그레이의 형태, 결정 입계, 기공 및 pyrochlore상의 분포등을 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

박막 커패시터의 조성 및 소결온도 변화에 따른 유전 특성을 관찰하기 위하여 LCR-meter (ANDO, AG-4311B)를 사용하여 온도 및 주파수 변화에 따른 정전용량 C와 유전손실 $\tan \delta$ 를 측정하였으며, IRE규정³⁾에 따라 유전상수를 계산하였다.

PLZT 박막 커패시터의 조성과 소결온도 변화에 따른 잔류분극과 항전계를 관찰하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력곡선을 측정하여 시편과 표준 커패시터에 걸리는 전압을 (Fluke 8050A)멀티메타로 측정하여 잔류분극과 항전계를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Sol-Gel법으로 제조한 PLZT (5/52/48) 0.33 [Molar] stock solution의 TG/DT 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 100[°C]부근의 큰 흡열 피크와 중량 감소는 용액내에 포함된 수분과 용매인 2-Methoxyethanol이 증발하면서 생긴것이고, 220[°C]부근의 작은 흡열 피크는 용액내 유기물의 연소에 의한 것이며, 280[°C]와 480[°C] 부근에서의 크지는 않으나 뚜렷한 두개의 발열 피크는 각각 비정질상에서 pyrochlore상으로, 그리고 다시 pyrochlore상에서 페로브스카이트상으로의 전이로 인한 피크로 생각된다. 중량 감소는 100[°C] 부근에서 급격히 나타난 후 300[°C]까지는 매우 완만히 나타나다가 그 이상의 온도에서는 거의 나타나지 않았다.

그림 3은 PLZT(5/52/48) 박막을 500[°C] ~ 800[°C]에서 1시간 열처리한 후의 X선 회절 분석결과이다. 전반적으로 열처리 온도의 증가에 따라 피크의 크기가 증가하는 경향을 보였으며, 500[°C]에서 1시간 열처리한 시편의 경우 (100) 피크와 (111) 피크사이에 pyrochlore상이 일부 관찰되었다. 열처리 온도를 600[°C] 이상으로 증가시켰을때에는 pyrochlore상은 거의 소멸되고 페로브스카이트상이 지배적이 되었다. 또 열처리 온도를 500[°C]에서 800[°C]까지 증가시키에 따라 (100) 피크의 강도는 점차 감소하는 반면 (111) 방향의 피크는 다소 커지는 경향을 나타내었는데 이는 열처리 온도의 증가에 따

라 (111) 방향성을 갖는 백금 하부 전극의 영향이 커지기 때문으로 사료된다. 600[°C] 이상의 온도에서 소결한 박막의 경우 피크의 폭이 좁고 La₂O₃와 ZrO₂ 등의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 600[°C]의 소결온도가 La₂O₃와 ZrO₂를 완전히 용시킬수 있는 충분한 온도로 판단된다.

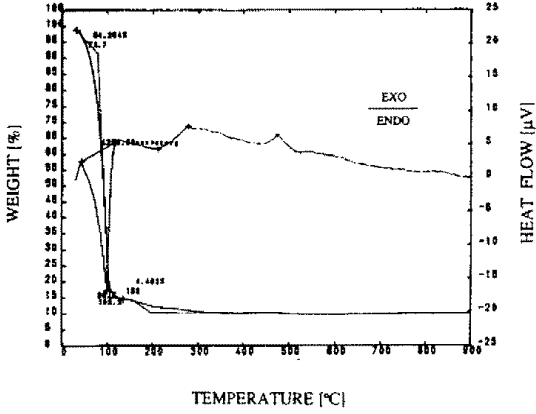


그림 2. PLZT stock solution의 TG /DTA

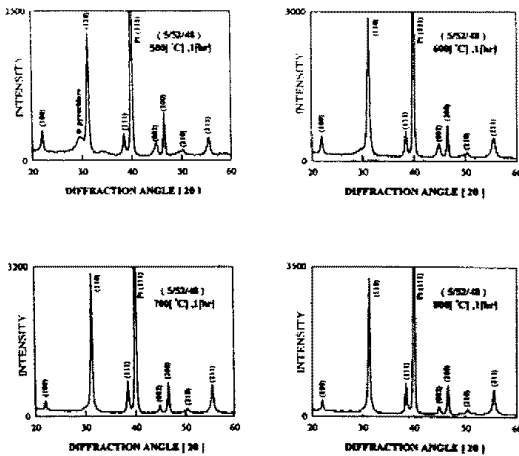


그림 3. PLZT(5/52/48) 박막의 소결온도에 따른 X선 회절모양

사진 1은 소결 온도에 따른 PLZT (5/52/48)박막의 미세 구조이다. 500[°C], 1[hr.] 소결한 박막의 경우 소결온도의 불충분으로 인해 흰색으로 나타나는 이차상이 관찰되었으며 소결 온도를 600[°C] 이상으로 하였을때 직경이 수십 (nm) 정도의 치밀한 구조를 갖는 그래인이 관찰되었고 소결온도가 계속하여 증가함에 따라 그래인의 크기가 점차 성장함을 볼수 있었다.

소결 온도에 따른 PLZT(5/52/48) 박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실을 측정하여 그림 4에 나타내었다. X선 회절 분석에서 살펴본바와 같이 500[°C], 1[hr.] 소결한 경우 관찰되었던 pyrochlore상으로 인하여 유전상수는 작은 값을 나타냈으며 소결온도를 증가시키에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 소결 조건을 700[°C], 1[hr.]으로한 경우 966의 최대의 유전상수값을 나타내었으며, 다시 소결온도를 800[°C]로 증가시켰을 때에는 유전상수값이 감소하였는데 이는 과잉 소결

로 인하여 Pb의 휘발로 인한 공격자가 발생하여 이것이 박막의 유전특성을 감소시키기 때문으로 사료된다. 유전손실은 유전상수의 경우와 유사한 경향을 나타내었으며 전소결 온도 범위에서 2.7 [%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다. 700 [°C]에서 소결을 하였을 경우 최대의 유전상수값을 나타내었으나 본 연구에서는 PLZT 박막의 하부층에 줄수 있는 손상을 최소화하고 또한 소결 온도를 낮춤으로서 얻을수 있는 경제적인 면을 고려하여, 비교적 유전 특성이 우수한 600[°C]를 최적의 온도로 선택하였다.

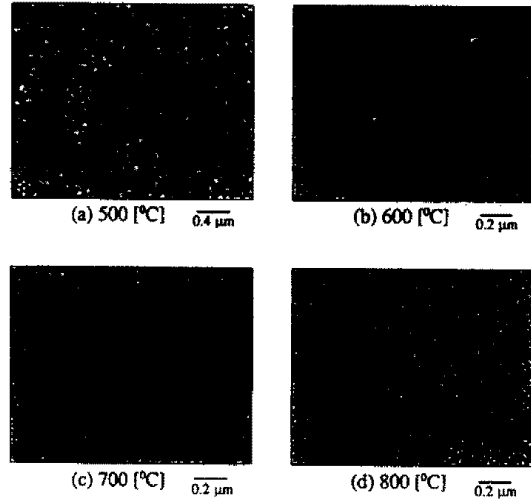


사진 1. 소결온도에 따른 PLZT (5/52/48) 박막의 미세구조

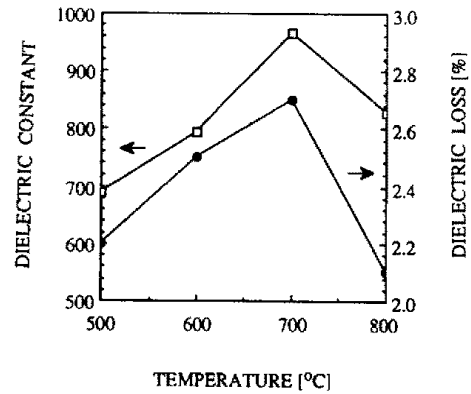


그림 4. 소결온도에 따른 PLZT(5/52/48)박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실

그림 5는 소결온도와 시간을 600[°C], 1[hr.]로 고정시키고 La의 첨가량을 변화시킨 PLZT (x/52/48) 박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실을 나타낸것이다. La의 첨가량이 1[at.%]에 이를 때까지 유전상수는 계속 증가하여 1236의 최대값을 나타내었으며 그 이후 감소하였다. 유전 손실은 La 첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 La 첨가량의 전 범위내에서 양호한 특성을 나타내었다.

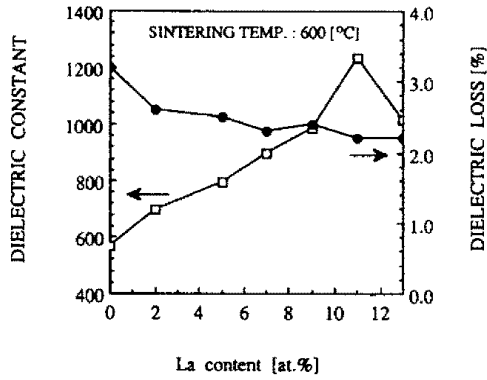


그림 5. La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48)박막 커패시터의 유전상수 및 유전손실

그림 6은 La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48) 박막 커패시터의 잔류분극과 항전계를 나타낸 것이다. La의 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계는 각각 5.89에서 1.37[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]로, 57.5에서 16.9[kV/cm]로 계속 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PZT(52/48)에 La의 첨가량을 증가시킴에 따라 강유전 정방정상에서 상유전상으로의 전이됨에 따른 것으로 사료된다

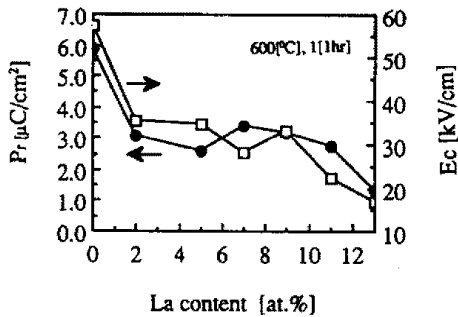


그림 6. La 첨가량에 따른 PLZT(x/52/48) 박막 커패시터의 잔류분극과 항전계

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 PLZT 박막을 제조하였다. 제조된 다층 박막에 대하여 소결 조건을 변화시켜 박막의 결정화 특성과 미세 구조 특성을 조사하여 박막의 최적 소결 온도를 결정한 후 상부전극으로서 은(Ag)을 진공 증착하여 유전 특성을 조사하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 500 [°C], 1 [hr.] 소결한 PLZT(5/52/48) 박막의 경우 pyrochlore상이 관찰되었으며 소결온도의 증가에 따라 그레인의 크기는 점차 커지는 경향을 나타내었다.
- 2) 600 [°C], 1[hr.] 소결한 시편의 경우 La 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며, La 첨가량이 11[at.%]일때 1,236의 최대 값을 나타내었다. 유전손실은 전 조성에 걸쳐 3 [%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다.
- 3) La 첨가량이 증가함에 따라 잔류분극과 항전계는 감소하였으며, 11[at.%] 첨가하였을때 각각 1.37[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$], 16.86 [kV/cm]의 양호한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

1. Katsuhiro Aoki, Yukio Fukuda and Akotoshi Nishimura, "Preparation of <100>-oriented Lead-Zirconate-Titanate Films by Sol-Gel Technique", Jpn. J. Phys. Vol. 32, pp.4147-4149, 1993
2. S. K. Dey, C. K. Barlingay et al., "Advances in processing and properties of perovskite thin films for FRAMs, DRAMs, and decoupling capacitors", Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, pp.181-194, 1994
3. D. S. Yoon et al., Integrated Ferroelectrics, Vol.4, pp. 93, 1994

참고 문헌

1. "Thin / Thick Film 기술의 현황과 전망에 관한 조사사업"
한국과학기술연구원, 1991
2. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw- Hill, 1970
3. K.D.Budd, S.U.Dye and D.A.Payne, " Sol-Gel Processing of
PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., 36,
1072, 1985
4. G.Yi, Z.Wu and M.Sayer, "Preparation of Pb(Ti, Zr)O₃ Thin Films
by Sol-Gel Processing : Electrical, Optical and Electro - Optical
Properties", J. Appl Phys. Soc. Vol. 64.(5) p. 2117 ~ , 1988
5. N. Touge et al, "Preparation of PbTiO₃-PbZrO₃ Ferroelectric Thin
Film by Sol-Gel Process", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74.(1), pp.67
~ 71, 1991
6. " IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol.46,
pp.764 ~ 778, 1958
7. Charles.D.E.Lakeman, "Factor Affecting the Sol-Gel Processing
of PZT Thin Layer", CT, Vol. 25, p. 413, 1992