

RF 스퍼터링법을 이용한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막의 유전 특성

권현율, 김지현, 최익선, 이성갑*, 이영희*
*광운대학교 전자재료공학과, **서남대학교 전기전자공학부

The Dielectric Properties of PZT(52/48)/BST(60/40) Heterolayered Thin Film
Prepared by RF Sputtering Method

Hyun-Yul Kwon*, Ji-Heon Kim*, Eui-Sun Choi*, Sung-Gap Lee**, Young-Hie Lee*
*KwangWoon University, **Seonam University

Abstract - The $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3/(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$ [PZT(52/48)/BST(60/40)] heterolayered thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by using the RF sputtering method with RF powers of 60,70,80,90[W]. All thin films showed the peaks of the tetragonal phase. Increasing the RF power, dielectric constant and loss of the PZT(52/48)/BST(60/40) heterolayered thin films were decreased. The thickness ratio of PZT and BST thin films was 1/1. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the PZT(52/48)/BST(60/40) heterolayered thin films were 562 and 13%, respectively.

1. 서 론

최근 급격한 기술의 발전에 따라 강유전체 또한 소자의 소형화, 집적화, 소전력화를 위해 박막화가 시도되고 있다. 특히 강유전체의 고유전율을 이용한 DRAM용 전하축적 물질과 hysteresis 특성을 이용한 FRAM (Ferroelectric RAM) 비휘발성 메모리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 PZT의 경우 Zr/Ti의 조성비에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내어 초전 센서, 비선형 광학소자 및 압전 변환소자로의 응용이 가능하며, 높은 잔류분극 상태를 가지고 있어 비휘발성 메모리 소자로서의 응용이 가능한 재료이다.[1] 그러나 강유전 박막은 물질에 따라 높은 누설전류, 상대적으로 낮은 유전율, 조성 불균일 등 아직까지 많은 불완전한 요소들을 포함하고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하고자 buffer layer[2]와 전극재료[3]에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 몇몇 연구소와 대학을 중심으로 $PbTiO_3/BaTiO_3$ [4], $PbTiO_3/PbZrO_3$ [5], $Pb(Zr,Ti)O_3/PbTiO_3$ [6], $PbTiO_3/(Pb,Ln)TiO_3$ [7] 등의 이종층 및 다층 강유전 박막의 연구가 이루어지고 있다.[8]

본 연구에서는 RF 스퍼터링법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 같은 페로브스카이트 상을 갖는 PZT(52/48)와 BST(60/40)의 이종층 박막을 증착하였다. 증착된 박막에서 상부층 BST(60/40)의 결정화에 하부층 PZT(52/48) 박막이 미치는 영향 및 각각의 계면에서의 구조적 특성에 의한 유전특성의 변화에 대해서 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 이종층 박막의 제작

본 실험에서는 PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막을 증착하기 위하여 RF 스퍼터링법을 이용하였으며, PbO(순도 99.9%), ZrO₂(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%), BaCO₃(순도 99.9%), SrCO₃(순도 99.9%)를 출발 물질로 사용하여 세라믹스의 일반소성법으로 2인치치의 PZT(52/48) 타겟과 BST(60/40)타겟을 제조하였다. 이러한 타겟의 제조공정은 그림 1에 나타내었다.

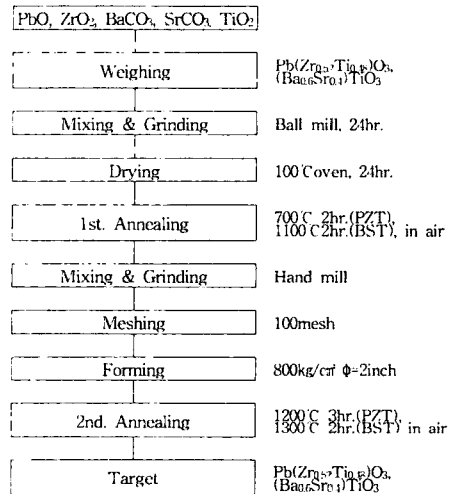


그림 1. PZT(52/48), BST(60/40) 타겟의 제조공정

PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막을 증착하기 위해 기판으로는 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였으며, 각각의 증착 조건으로 증착압력은 PZT, BST에 따라 1, 1.5[mTorr] 이었고, Ar/O₂ 비는 4/1, RF Power는 60, 70, 80, 90[W], 기판온도는 실온과 150°C로 하였다. 이러한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막의 증착조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막의 증착 조건

Target	PZT(52/48)	BST(60/40)
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	
RF Power	60, 70, 80, 90[W]	
Ar/O ₂	4/1	
Substrate Temp.	room temp., 150°C	
Sub.-Target distance	80mm	
Deposition Pressure	10mTorr	1.5mTorr

증착된 PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막은 안정된 상을 얻기 위하여 대기중에서 700°C, 20분간 열처리하였다.

2.2 측정

제작된 PZT(52/48)/BST(60/40) 이종층 박막의 상형성과 결정학적 특성을 관찰하기 위해서 X-선 회절분석을

하였으며, 박막의 단면 미세구조는 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한 Au를 상부전극으로 하는 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal)형태의 박막을 제작하여 HP4192 Impedance analyzer를 이용하여 유전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 RF power에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 박막은 전형적인 다결정 PZT와 BST상을 나타내었으며, 비슷한 결정격자와 격자상수로 인하여 회절피크가 겹치는 모습을 나타내었다. 이것은 하부층인 PZT(52/48)의 정방정상과 능면정상이 BST(60/40)의 격자형성에 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 RF power가 증가함에 따라 회절 강도가 증가하는 경향을 나타내었으나, 90[W]의 RF power에서는 회절강도의 증가 경향이 줄고 (101), (100)면의 반치폭이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이것은 90[W]의 RF power에서 증착된 박막이 타겟에서 튀어나오는 음이온과 전자들의 높은 전기장의 세기로 인하여 resputtering효과가 나타났으며, 이에 따라 반치폭의 증가가 나타난 것으로 생각된다.

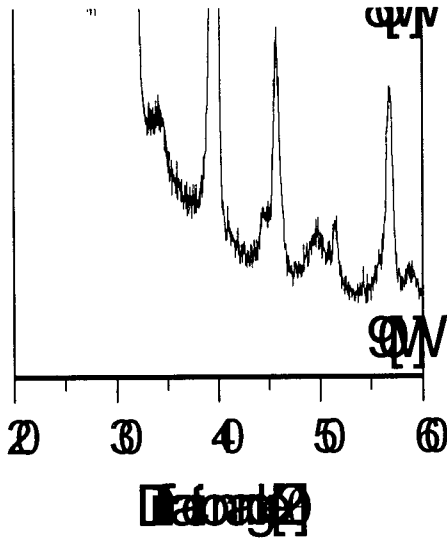


그림 2. RF power에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 X-선 회절패턴

그림 3은 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 단면 미세 구조를 나타낸 것이다. 60[W]의 RF power에서 증착된 박막은 약 250[nm]이었으며, 다른 박막에 비해 상부층인 BST(60/40)층이 더 많이 들뜨는 현상이 관찰되었다. 이것은 너무 약한 RF power로 인해 박막 성장시 충분한 핵의 형성이 이루어지지 않아 BST(60/40)층이 낮은 흡착 특성을 나타낸 것으로 보이고, 700℃의 열처리시 두 층간의 서로 다른 열팽창계수로 인해서 상부층이 들뜨는 현상이 나타난 것으로 사료된다. 또한 90[W]의 RF power에서도 약간의 들뜸 현상이 나타나는 것으로 보아 너무 높은 전기장의 세기로 인한 빠른 박막의 성장시 박막간의 흡착 특성이 나빠짐을 볼 수 있었다. 단면의 구조로 측정된 두께의 비는 모든 박막에서 약 1:1의 비율을 나타내었다. 이는 서로 다른 증착조건 및 타겟 상태에 따라 결정되는 증착률의 차이 때문으로 사료된다.

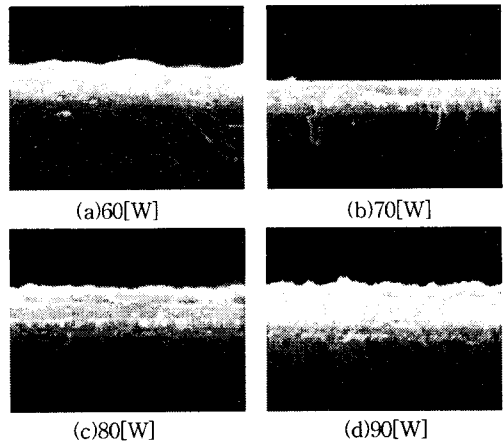


그림 3. RF power에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 단면 구조

그림 4는 RF power에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 유전 상수를 나타낸 것이다. 모든 박막은 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내었으며, 하부층에 증착된 PZT(52/48)의 영향으로 일반적인 BST(60/40)보다는 크고 PZT(52/48)보다는 작은 유전상수를 나타내었다. 60[W]의 RF power에서 증착된 박막은 단면 구조에서 관찰된 상부층 BST(60/40)의 들뜨는 현상에 의해 다른 박막에 비해 현저히 낮은 유전 상수를 나타내고 있다. 이에 비해 비교적 박막의 상태가 좋은 70[W]의 RF power에서 증착된 박막은 1[kHz]의 주파수에서 다른 박막에 비해 높은 유전 상수 값을 나타내었다. 이것은 박막의 상태로 인해 유전 분산현상이 늦게 나타난 것으로 사료된다.

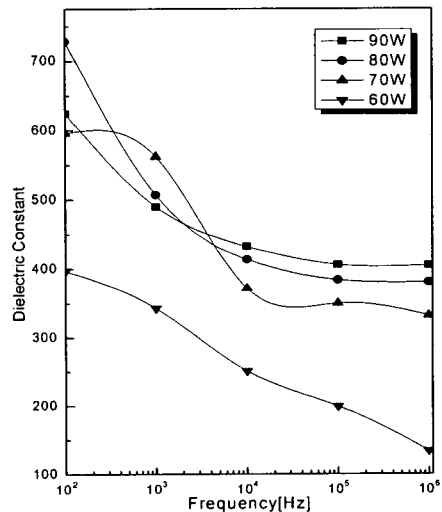


그림 4. 주파수에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 유전 상수

그림 5는 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 유전 손실을 나타낸 것이다. 60[W]의 RF power에

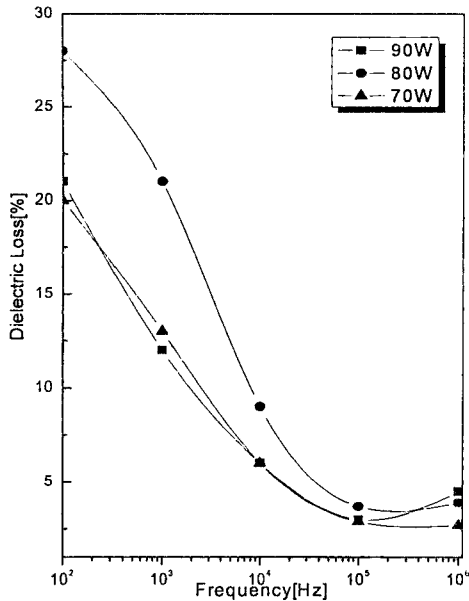


그림 5. 주파수에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 유전 손실

서는 다른 조건에 비해 약 3배의 유전 손실을 나타내었으며, 70[W]의 RF power에서는 주파수가 높을수록 비교적 적은 유전손실 값을 나타내었다. 이것은 박막 상태에 따른 결합의 작용에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF sputtering 법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막을 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막에서 정방정구조의 BST 및 PZT (100), (200), (101), (110) 회절피크가 나타났다.
2. 박막에서 하부층 PZT박막과 상부층 BST박막간의 두께비는 1:1이었다.
3. RF power의 증가에 따라 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 유전율과 유전 손실은 감소하였다.
4. 70[W]의 RF power에서 증착된 박막은 1[KHz]의 주파수에서 562의 유전율과 13%의 유전 손실을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 70[W]의 RF power에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막은 안정적인 구조 및 높은 주파수에서 우수한 유전특성을 나타내었다. 그러나 1KHz에서 높은 유전손실의 보정을 위하여 추가적인 실험이 요구된다.

- [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)O₃ 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, p.2210-2215, 1996
- [4] F. Le Marrec, R. Farhi, B. Dkhil, J. Chevreul and M. G. Karkuta, "Absence of a PbTiO₃ phase transition in PbTiO₃/BaTiO₃ superlattices", Journal of the European Ceramic society, Vol. 21, Issues 10-11, p.1615-1618, 2000
- [5] L. Li and X. M. Chen, "Ferroelectric/antiferroelectric layered ceramics in PbZrO₃-PbTiO₃ 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)O₃/PbTiO₃ 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, "Processing 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(Zr₂₀Ti₈₀)O₃/Pb(Zr₈₀Ti₂₀)O₃ multilayered thin films prepared by rf magnetron sputtering", Appl.Phys.Lett., Vol. 82 No. 17, pp.2880-2882, 2003