

Ar/O₂ 비에 따른 PZT/BST 이종층 박막의 구조적 특성

이의복, 남성필, 이상철, 김지현, 이영희

광운대학교

The Structural Properties of the PZT/BST Heterolayered Thin Films with Ar/O₂ Ratio

Yoe-Bok Lee, Sung-Pill Nam, Sang-Chul Lee, Ji-Heon Kim, Young-Hie Lee

KwangWoon University

Abstract

The Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ [PZT(52/48)/BST(60/40)] heterolayered thin films were fabricated on the Pt/Ti/SiO₂/Si by RF sputtering method. The structural properties of the PZT(52/48)/BST(60/40) heterolayered thin films were investigated with Ar/O₂ ratio condition. All the PZT(52/48)/BST(60/40) heterolayered thin films had shown the PZT(111), (200) and BST(200) peaks of the tetragonal structure. Increasing the Ar/O₂ ratio, the average roughness was increased. The thickness ratio of the to the PZT and BST thin film was 1:2. In the case of the PZT(52/48)/BST(60/40) heterolayered thin films with Ar/O₂ ratio of 80/20, the average roughness was 3.4 [nm].

Key Words : Pb(Zr, Ti)O₃/(Ba, Sr)TiO₃ [PZT(52/48)/BST(60/40)] heterolayered thin films, Ar/O₂ ratio,

RF sputtering method

1. 서 론

정보통신 산업의 급격한 발전으로 메모리 소자의 수요가 증가하고 있는 가운데 소자의 고기능화와 소형화가 진행되면서 기존의 SiO₂, Si₃N₄는 전자의 터널링에 의한 유전체 파괴를 통해 소자에 문제점이 발생할 수 있는 한계 두께에 도달하게 되었다. 메모리 소자용 캐패시터 유전체 재료의 대체를 위해 고유전율 재료인 PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, SrTiO₃, SrBi₂Ta₂O₉와 같은 강유전 및 상유전 세라믹스의 응용에 대해 많은 연구가 진행되었다.[1-2] 강유전체 박막은 DRAM, FeRAM, 미세구동 소자, SAW Filter, 적외선 감지기 등과 같은 각종 센서 분야에도 많은 응용이 기대되고 있는 재료이다.[3] PZT나 BST 세라믹스의 경우, 유전율이나 유전손실은 우수한 특성을 가지고 있으나 PZT 세라믹스는 박막의 증착 및 열처리 시 많은 양의 Pb가 휘발에 따른 구조적 특성의

저하 및 환경오염의 단점을 가지고 있다. 이에 비해 BST 세라믹스는 상유전상의 안정적인 구조적 특성을 가지며, 상유전상으로는 높은 유전상수를 가지고 있다.[4] 그러나 강유전상의 PZT 세라믹스에 비해서는 낮은 유전상수를 가지고 있다.

따라서, 본 실험에서는 RF Sputtering Method를 이용하여 Pb의 휘발을 억제 및 하부전극 Pt와의 계면특성을 고려하여 하부층으로 PZT(52/48)을 증착 하였으며 상유전상의 안정적인 구조를 가지는 BST(60/40)박막을 상부층으로 하였다.[5] 또한 증착시 산소공공 및 계면특성, 세라믹스 박막의 구조적 특성에 많은 영향을 주는 공정변수 Ar/O₂ 비를 변화시켜 이종층 구조의 PZT(52/48)/BST(60/40) 세라믹스 박막을 제조하였다. 제조한 PZT(52/48)/BST(60/40) 세라믹스 이종층 박막의 구조적 특성을 조사하여 DRAM 및 다양한 적용형 소자에서의 유전체 박막에 대한 응용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 이중층 박막의 제작

본 실험에서는 일반소성법을 이용하여 Target을 제작하기 위해 출발원료로 PbO(순도 99.9%), ZrO₂(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%), BaCO₃(순도 99.9%), SrCO₃(순도 99.9%) 분말을 각 조성에 맞추어 평량한 후 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀을 수행하였다. 평량시 PZT의 경우 Pb의 휘발을 고려하여 10wt%를 과잉 첨가 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 2시간동안 건조한 후 2wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유발에 넣어 혼합 분쇄한 다음 700℃(PZT), 1100℃(BST)에서 2시간동안 하소 후 100mesh의 체로 체치기를 하였으며, 원통형 금형(φ=2 inch)에 넣고 0.8 ton을 가해 성형하여 PZT, BST 타겟을 제조하였다. 이와 같은 타겟의 제조 공정을 그림 1에 나타내었다.

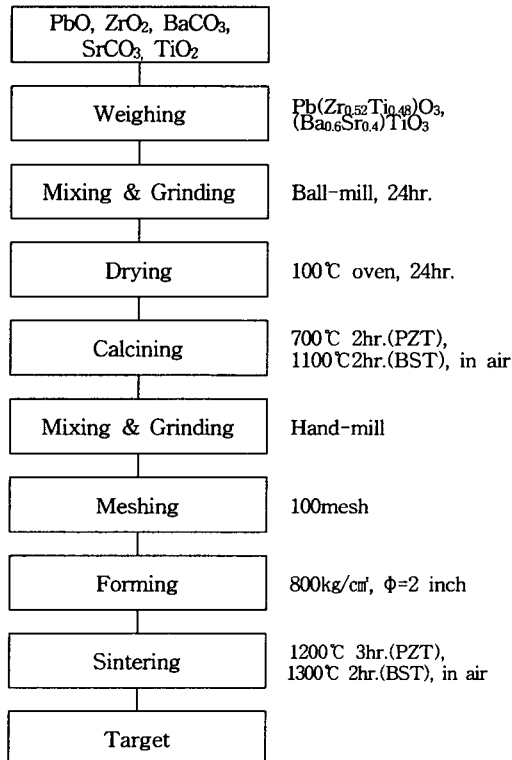


그림 1. PZT(52/48), BST(60/40) 타겟의 제조과정

이와 같이 제조한 PZT, BST 타겟으로 RF Sputtering method를 이용하여 PZT/BST 이중층

박막을 증착하였다. 증착시 각각의 PZT, BST 박막에 대한 공정조건으로 증착압력은 각각 1.0, 1.5[mTorr], RF Power는 80W, 증착 시간은 60 min., 30 min.로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해 Ar/O₂ 비를 60/40, 70/30, 80/20, 90/10으로 변화하였다. 이러한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 공정조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막 증착 조건

Target	PZT(52/48)	BST(60/40)
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	
RF Power	80 [W]	
Ar/O ₂	60/40, 70/30, 80/20, 90/10	
Substrate Temp.	40℃	
Sub.-Target Distance	80[mm]	
Deposition Pressure	10 [mTorr]	1.5 [mTorr]

2.2 측정

Ar/O₂비에 따른 PZT/BST 이중층 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였으며, 박막간의 계면 및 박막과 하부전극간의 계면특성, 박막의 두께비를 조사하기 위해 SEM을 측정하였다. 또한 박막 조성분석을 위해 XPS를 측정하였으며, 박막 표면의 거칠기는 AFM으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각의 Ar/O₂ 비에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 각 Ar/O₂ 비에 따라 증착한 모든 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막에서 정방정계 구조를 가지는 PZT(111), (200), (112)과 BST (200), (211) 피크가 나타났다. 이것은 안정적인 이중층 박막의 구조를 형성하였음을 알 수 있다. 산소분압의 감소에 따라 PZT (111) 피크의 회절강도 및 BST (200) 피크의 반치폭은 감소하였다. 또한 산소분압의 감소에 따라 PZT (112) 피크의 회절강도는 증가하였다. 이는 산소

분압에 따라 PZT (111) 상이 PZT (112) 상으로 상전이된 것으로 생각된다. 또한 BST 상의 경우에는 높은 산소분압 보다는 낮은 산소분압에서 보다 안정적인 결정구조를 가지는 것으로 생각된다.

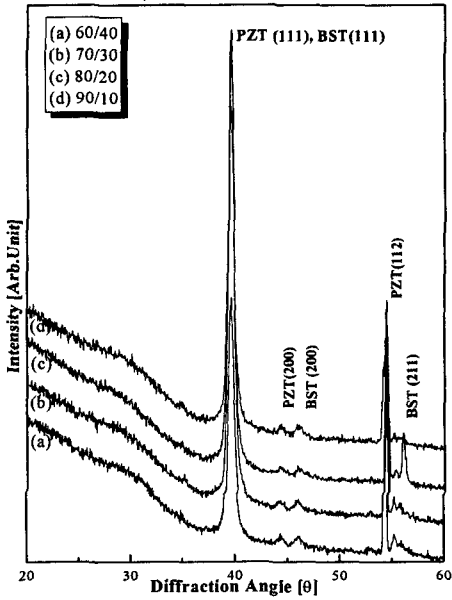


그림 2. Ar/O₂ 비에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 X-선 회절 모양

그림 3은 Ar/O₂ 비에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 단면을 나타낸 것이다. 모든 박막에서 BST 및 PZT 박막은 균일한 박막 구조를 나타내었다. 또한 박막의 두께 비는 PZT/BST=1/2로 나타났다. PZT 박막과 BST 박막 간의 계면에서 산소분압의 증가에 따라 명확한 계면을 나타내었다. 이는 높은 산소분압에 의해 PZT의 결정화가 진행되었으며, 이에 따라 Pb의 확산이 억제되어 나타난 형상으로 생각된다. 또한 PZT 박막과 하부전극 Pt 간의 계면에서도 산소분압의 증가에 따라 명확한 계면구조를 나타내었는데, 이는 PZT의 결정화 및 Pb 확산의 억제에 의한 효과로 생각된다.

그림 4는 Ar/O₂ 비에 따른 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 표면 거칠기를 나타내었다. 산소분압의 감소에 따라 평균 표면 거칠기는 3.0~3.4[nm]를 나타내었다. 산소분압의 감소에 따

라 표면 거칠기는 증가하였는데, 이는 산소분압의 감소에 의해 결정상 형성이 표면에서 억제되어 나타난 것으로 생각된다. Ar/O₂비가 90/10에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 경우, 80/20에서 증착한 이중층 박막에 비해 평균 표면 거칠기가 다소 감소했다. 이것은 낮은 산소분압에 따라 재결정화가 지연되면서 박막 내부로의 확산에 의한 영향으로 생각된다.

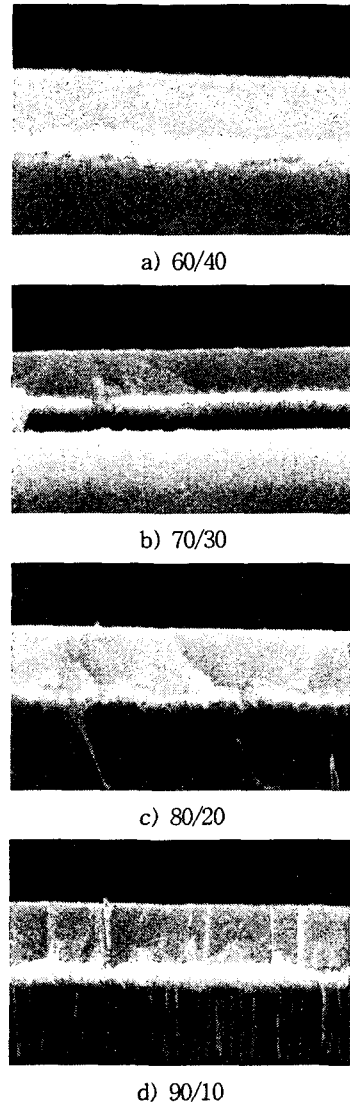


그림 3. Ar/O₂ 비에 따른 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 단면 구조

4. 결론

RF Sputtering method를 이용하여 Ar/O₂ 비에 따른 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막을 제조하여 구조적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막에서 정방정계 구조를 가지는 PZT(111), (200), (112) 과 BST (200), (211) 피크가 나타났다.
2. 산소분압의 증가에 따라 PZT 박막과 BST 박막 간의 계면 및 PZT 박막과 하부전극 Pt 간의 계면에서 우수한 특성이 나타났다.
3. 산소분압의 감소에 따라 평균 표면 거칠기는 증가하였다.
4. Ar/O₂ 비가 90/10, 80/20에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막에서 상부층 BST 박막의 각 원소들은 균일한 조성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 Ar/O₂ 비가 80/20에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 경우, 결정상 형성 및 계면 특성에서 우수한 특성을 나타내었으며, 이에 따라 우수한 유전특성을 나타낼 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] Sandwip K. Dey. "Integrated Pb -Perovskite Dielectrics for Sience and Technology", *Ferroelectrics*. Vol.135, p. 117-130, 1993.
- [2] J. F. Scott, C. and C. A. Araujo, "Radiation effects on ferroelectric thin-film memories", *J. Appl. Phys.* p. 1444, 1989.
- [3] M, Azuma and O Renoult, "Electrical characteristics of high dielectric constant materials for integrated ferroelectrics", *proc. 4th ISIF*, p. 109, 1992.
- [4] 이상철, 임성수, 정장호, 배선기, 이영희, "기판온도에 따른 (Ba,Sr)TiO₃ 박막의 구조적 특성", 한국 전기전자재료학회 1999 춘계학술대회논문집, p. 649, 1999.
- [5] 장현용, "RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 MFIS 구조의 PZT/STO/Si 박막 특성에 관한 연구", *J. ENG. SCI. & TECH.*, Vol. 35, p. 49-55, 1997.

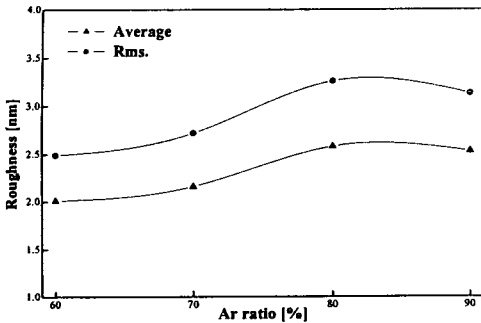


그림 4. Ar/O₂ 비에 따른 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 표면 거칠기

그림 5는 Ar/O₂ 비가 80/20, 90/10에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막 표면에서의 XPS 스펙트럼을 나타내었다. 상부층의 BST 박막에 대한 조성분석만을 하였으며, Ba, O, Ti, Sr 원자의 조성을 확인할 수 있었다. Ar/O₂ 비에 따라 각 조성에 따른 피크의 회절강도는 거의 변화하지 않았으며, 이것으로 Ar/O₂ 비가 90/10 및 80/20에서 증착한 PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막의 상부층인 BST 박막의 조성에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

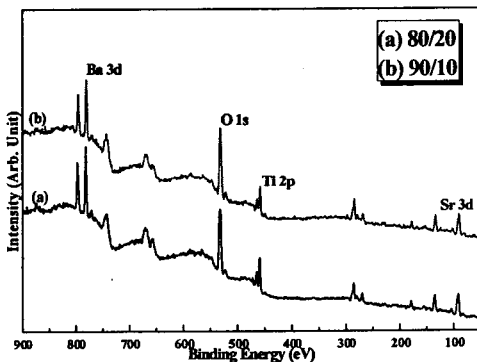


그림 5. PZT(52/48)/BST(60/40) 이중층 박막 표면에서의 XPS 스펙트럼.