

PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 전기적 특성

남성필*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과, **경상대학교 신소재공학과, ***인천대학교 전기과

Electrical Properties of the multilayered PZT(4060)/(6040) Thin Films

Sung-Pill Nam*, Sung-Gap Lee**, Seon-Gi Bea***, Young-Hie Lee*

*Kwangwoon University, **Gyeongsang University, ***University of Incheon

Abstract - The multilayered $Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3/Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3/Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ [PZT(4060)/(6040)/(4060)] thin films were deposited by RF sputtering method on the Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate. We investigated the effects of deposition conditions on the structural and electrical properties of the multilayered PZT thin films. All the multilayered PZT thin films showed dense and homogeneous structure without the presence of the rosette structure. The dielectric properties such as dielectric constant, loss, remanent polarization of the multilayered PZT thin film were superior to those of single composition PZT(4060) and PZT(6040) films, and those values for the multilayered PZT(10/20/10) thin film were 903, 1.01% and 25.60 μ C/cm². This study suggests that the design of the multilayered PZT thin films capacitor with tetragonal and rhombohedral phase should be an effective method to enhance the dielectric and ferroelectric performance in devices.

1. 서 론

반도체 산업의 발전에 따라 고용량의 메모리소자 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 DRAM 분야에서는 Gbit 규모의 메모리 소자 연구에 많은 연구가 진행되고 있으나 기존에 사용하던 SiO₂ 등의 캐패시터의 유전체 재료로는 두께에 따른 유전율의 제한을 받고 있다.[1],[2] 이러한 유전체 재료를 대체하기 위해 높은 유전율을 가지면서 안정적인 유전특성을 가지는 세라믹 유전체 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 상용화에 근접한 것으로 알려져 있다.[3]

DRAM 분야에서의 캐패시터에 유전체를 대체하기 위해 연구 중인 유전체로서는 Pb(Zr,Ti)O₃[PZT], (Pb,La)(Zr,Ti)O₃[PLZT] 등의 PZT 계열의 유전체와 BaTiO₃[BT]와 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 등의 BT 계열의 유전체로 나눌 수가 있다. 그 중에서도 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)는 Zr/Ti 조성비에 따라 서로 다른 결정구조와 전기적 특성을 갖고, 특히 두 상이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary)영역에서는 분극과정에서 전기 쌍극자가 재배열 할 수 있는 결정학적 방향이 많아 분극의 재배열이 용이하므로 높은 유전율 값을 가질 수가 있다. PZT를 박막 형태로 메모리 소자에 적용하기 위해서는 Zr/Ti의 화학양론적 제어가 매우 중요하다.[4][5]

본 연구에서는 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃[PZT(4060)] 세라믹스 타겟과 Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃[PZT(6040)]세라믹스 타겟을 각각 제조하고 RF Sputtering method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 다층 박막을 증착하였다. 증착한 PZT(4060)과 PZT(6040) 박막을 PZT(4060)/(6040) 다층 박막과 비교하여 이에 따른 결정 성장 및 계면 특성 등의 구조적 특성과 주파수에 따른 유전특성을 조사하여 DRAM 및 미세 적응형 세라믹스 캐패시터 유전체 재료로서의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃와 Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 PbO(순도 99.9%), ZrO₂(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%)를 각 조성식에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 불밀 과정을 통해 혼합하였으며, Hot magnetic Srirrer를 사용하여 magnetic bar로 혼합·건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합·분쇄를 하고 알루미늄 도가니에 넣어 700℃에서 2시간 동안

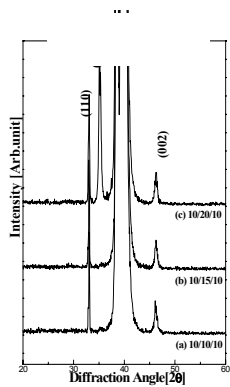
하소를 하였다. 하소한 시료의 소결성을 향상시키기 위해 시편에 소결제로서 폴리비닐(PVA) 5wt%를 첨가하여 혼합한 후 성형 밀도를 높이기 위해 100mesh의 체로 체치기를 하였다. 소결제를 첨가한 시료는 원통형 급형($\phi = 2$ inch)에 분말을 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 성형한 시료를 300℃/hr.의 승온 속도로 1200℃의 소결온도에서 4시간 동안 소결하였다. 제조한 PZT(4060)와 PZT(6040) 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판 위에 RF Sputtering method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 다층 박막을 증착하였다. 증착시 공정조건으로 증착 압력은 3 $\times 10^{-3}$ [Torr], RF Power는 100[W], 증착 시간은 60[min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해 Ar/O₂ 비를 80/20으로 고정하여 증착하였다. 제조한 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부전극으로 Au를 증착하였고, 증착시 상부전극은 dot($\phi = 1$ mm)로 메탈마스크를 이용하여 MFM(metal-ferroelectric-metal)을 형성하였다. 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을 위해 공기 중에서 600℃, 10분동안 후열처리를 하였다. 각각의 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 증착조건을 표 1에 나타내었다. PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM과 AFM으로 분석하였다. 전극이 형성된 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 주파수에 따른 유전특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정 한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

<표 1> PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 증착 조건

Target	Pb _{1.1} (Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃ , Pb _{1.1} (Zr _{0.6} Ti _{0.4})O ₃ [bulk]
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	70 [mm]
Base pressure	5 $\times 10^{-6}$ [Torr]
Sputtering pressure	3 $\times 10^{-3}$ [Torr]
Deposition time	60 [min.]
RF power	100 [W]
Gas flow rate(Ar/O ₂)	80/20
Annealing temp.	600℃, 650℃, 700℃, 750℃,

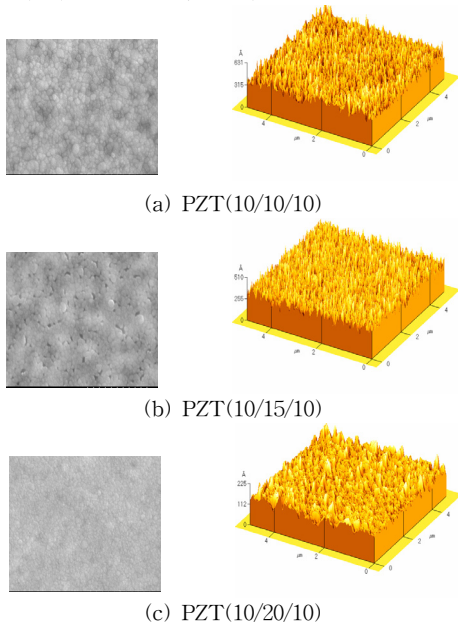
3. 결과 및 고찰

그림 1은 다층 박막 PZT(4060)/(6040)의 증착횟수에 따른 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 시편에서 전형적인 페로브스카이트 다결정성의 X-선 회절모양을 나타내고 있다. 모든 박막에서는 증착횟수가 증가함에 따라 (100), (111), (002), (211) 면의 피크 강도가 증가하였으며, 이러한 박막은 tetragonal 상과 rhombohedral 상이 공존하는 (112), (211) 피크의 특성을 모두 나타내고 있다. 이것은 상부의 PZT(4060) 박막형성에 있어서 하부의 PZT(6040) 층이 seeding layer로 작용하였기 때문이다. 2 θ , 34° 부근의 피크는 PbO, ZrO₂등의 성분원소 및 PbTi₂O₆, PbTi₃O₇, Pb₂Zr₂O₇등의 파이로클로상 등의 피크들이 존재하였다. 이것은 기판 온도가 상대적으로 낮아 각 원소간의 반응이 불완전하여 성분원소, 중간상 및 파이로클로상 등의 피크로 인해 유전율 및 유전손실에 영향을 줄 것으로 생각된다.



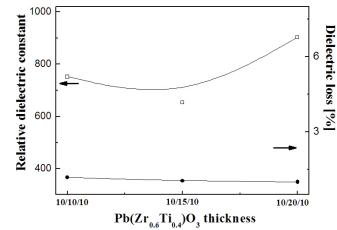
〈그림 1〉 PZT(6040) 박막 두께에 따른 PZT 다층 박막 XRD 회절 패턴

PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 표면구조와 표면 거칠기는 FE-SEM과 AFM를 이용하여 그림 2에 보여주고 있다. tetragonal PZT(4060) 박막을 상부층으로 하는 박막은 균일한 구조를 나타내고 있으며, 모든 PZT 박막의 두께는 SEM을 통하여 60nm임을 확인하였다. PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 증착횟수에 따른 표면 거칠기의 값을 나타내고 있으며 PZT(6040) 박막의 증착횟수가 증가함에 따라 표면 거칠기의 값이 증가하였으며, 이것은 tetragonal PZT(4060) 박막을 상부층으로 하는 박막의 두께가 증착횟수가 증가함에 따라 상대적으로 줄어들어 따라 박막형성의 반응이 불완전하여 거칠기가 증가하고 후열 처리에 의한 Pb의 휘발에 의한 것으로 사료된다.

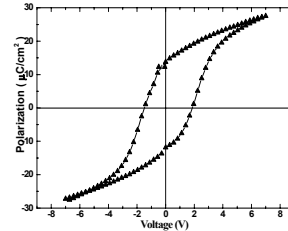


〈그림 2〉 PZT(6040) 박막 두께에 따른 PZT 다층 박막의 AFM과 표면 구조

그림 4는 주파수에 따른 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 증착횟수에 따른 유전율과 유전손실 특성을 나타내고 있다. 모든 PZT(4060)/(6040) 다층 박막에서는 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내며, 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 1MHz에서 증가하는 경향을 나타내고 있다. PZT(6040) 박막의 두께비가 증가함에 따라 PZT 다층 박막의 유전율이 증가하였으며 이것은 계면에서 Zr과 Ti의 MPB형성과 계면에서의 분극 반전으로 인하여 유전율의 향상이 된 것으로 사료된다. 유전손실은 순수한 PZT 박막보다 높게 나왔으며 이것은 박막 사이의 계면 불일치에 의한 것으로 사료된다.



〈그림 3〉 PZT(6040) 박막 두께에 따른 PZT 다층 박막의 유전특성



〈그림 4〉 PZT(10/20/10) 다층 박막의 이력곡선

4. 결 론

RF Sputtering method를 이용하여 결정구조 및 전기적 특성이 서로 다른 정방정 구조의 PZT(4060) 박막과 능면체정 구조의 PZT(6040) 박막을 상호 적층한 PZT(4060)/(6040) 다층 박막을 제조하여 각 계면에서의 상호작용과 보상효과등이 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 다음과 같은 박막의 구조적, 유전적 특성을 얻을 수 있었다.

- (1) PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 XRD 분석 결과, 증착횟수가 증가함에 따라 (100), (111), (002), (211) 면의 피크 강도가 증가하였으며, 이러한 박막은 tetragonal 상과 rhombohedral 상의 특성을 모두 나타내고 있다.
- (2) 표면 형상 및 거칠기는 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 증착 횟수가 증가할수록 거칠기가 증가하였으며, 이것은 tetragonal PZT(4060) 박막을 상부층으로 하는 박막의 두께가 증착횟수가 증가함에 따라 얇아짐으로써 증가한 것으로 생각된다.
- (3) 인가주파수가 증가함에 따라, 유전상수가 감소하는 유전분산 특성이 나타났으며, 100Hz에서 측정된 PZT(10/20/10) 박막의 유전율은 순수한 PZT(4060)과 PZT(6040)박막보다 높은 903의 높은 유전상수와 1.01 유전손실 값을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 다층 PZT 세라믹스 박막은 perovskite 구조 및 균일한 증착과 우수한 유전특성을 나타내었으며, DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터의 유전체 재료로서 응용이 가능할 것으로 생각한다.

[참 고 문 헌]

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64-and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS RAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, 1989.
- [2] W. P. Noble, K. Wakino and K. Minai, "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, pp. 45, 1985.
- [3] M. Azuma and O. Renault, "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrate Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp. 109, 1992.
- [4] Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. Shepherd, "Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM applications", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 39, p.2044, 1992
- [5] L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures, Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, p. 239, 1993
- [6] H. Watanabe, T.Mihara and C.A.Paz De Araujo, "Device effects of various Zr/Ti ratios of PZT thin-films prepared by Sol-Gel method," Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, pp. 293-304, 1992