

Sol-Gel 법에 의한 (Pb, La)TiO₃ 박막의 전기적 특성

Electrical Properties of (Pb, La)TiO₃ Thin Films fabricated by Sol-Gel Processing

구본혁*, 박정흠, 장낙원, 마석범, 박창엽

연세대학교 전기공학과

Bon-Hyuck Koo, Jeong-Heum Park, Nak-Won Jang, Suk-Bum Ma, Chang Yub Park

Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

Abstract

(Pb, La)TiO₃ thin films were fabricated by sol-gel processing and spin-coated on the Pt substrate. The spin-coated PLT films were sintered at 750°C for 5min by rapid thermal annealing. The La content dependence of the electrical properties of the PLT thin films are discussed. With La mole% from 20 to 36mole%, the dielectric constant of the PLT thin films decreased from 570. P-E hysteresis loops changed from ferroelectric to paraelectric, and the charge storage charging time decreased. The Curie point decreased with increasing La content. The leak current density also decreased and La 36mol% species shows good characteristics less than 10⁻⁷ A/cm² at electric field 500(KV/cm). Because of the broad range of composition-controlled ferroelectric PLT thin films are suitable for memory application.

1. 서론

최근, 강유전 박막을 FRAM, DRAM과 같은 메모리 소자의 캐패시터로 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 ULSI DRAM에서 기존의 낮은 유전율을 가지는, Si를 기반으로 하는 전하저장층으로는 Giga급의 집적도를 구현하는데 한계를 가지므로 높은 유전율을 가지는 강유전박막이 대체 물질로 주목받게 되었다. 강유전성 물질 중에서 (Pb, La)TiO₃는 La 첨가량에 따라 유전율과 잔분극, 항전계, 큐리온도 등의 특성을 폭넓게 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. DRAM 캐패시터 물질은 고유전율을 가지면서 유전율의 온도 의존성이 적어야 하며, 작은 누설전류를 가질 것이 요구된다.¹⁾ 또한 일반적으로, 강유전성 박막은 인가 펄스수가 증가함에 따라 특성이 열화되는 피로 특성을 가지므로 DRAM 캐패시터로 응용 시에는 동작온도에서 상유전성을 가지는 것이 바람직하다. PLT박막은 강유전성을 조성제어를 통해 폭넓게 조절할 수 있고^{2), 3)} 조성 변화에 의해 상온에서 상유전상태이면서 고유전상수를 가지게 되므로 전하저장 유전체 캐패시터로의 응용에 적합하다. 본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 La의 첨가량

을 20-36mole%의 범위로 변화시킨 stock solution을 제조하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 spin-coat한 후 급속열처리법(RTA)으로 소성하여 시편을 제작하였다. 제조된 PLT박막의 La첨가량에 따른 유전율, 유전 손실, 이력곡선, 충전특성, 누설전류 등의 전기적 특성을 조사하여 DRAM 캐패시터층으로의 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험

본 연구에서의 PLT solution은 금속 알루미늄용액의 증합에 의해 제조하였다. Pb acetate와 La acetate를 조성식(Pb_{1-x}, La_x)Ti_{1-x/4}O₃에 따라 각 La첨가량을 20, 24, 28, 32, 36 mol%로 평량한 그림 1과 같은 과정을 통하여 0.5molar의 PLT stock solution을 제작하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 회 coating한 후 급속열처리(RTA)법으로 750°C, 분간 열처리하여 두께 3900Å의 PLT박막을 제작하였다. 제작된 박막 위에 전기적 특성 측정을 위한 직경 250μm인 Au 상부전극을 진공 증착기를 이용하여 설치하였다. 이 때, 유전체-금속간의 접합을 좋게 하기 위해 기판을 150°C로 가열한 상태에서 전극을 증착하였다.

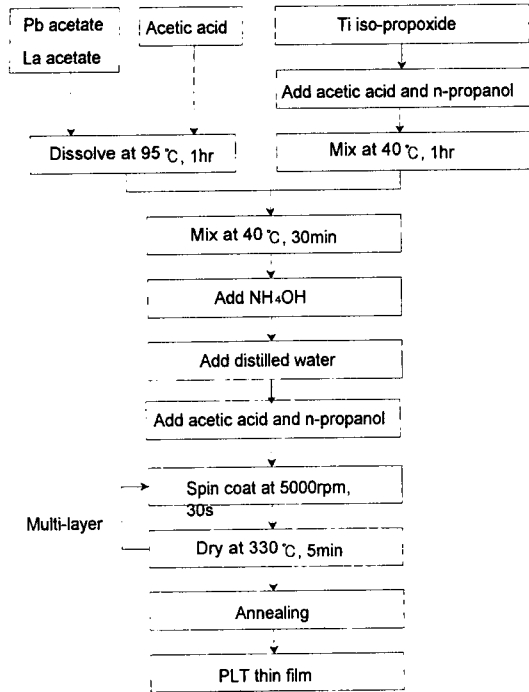


그림 1. PLT 박막의 제작과정

제작된 PLT 박막의 La 첨가량에 따른 전기적 특성을 평가하기 위하여 유전율과 유전손실 및 온도에 따른 유전율의 변화를 측정하였고, Sawye-Tower 회로를 이용한 이력곡선의 측정으로 박막의 강유전성을 평가하였다.

박막 캐패시터의 충전특성 측정은 트랜지스터의 등가저항인 3.3kΩ의 저항을 직렬로 연결한 후 unipolar pulse를 인가 하여 저항에 나타나는 충전 응답을 오실로스코프로 조사하였다. 이를 통해 전하저장밀도와 충전시간을 측정하고 실효 유전율을 알아보았다. 또한 500[KV/cm]까지의 DC 전압을 인가하여 박막의 누설전류를 측정하였다.

3.결과 및 고찰

그림 2는 La 첨가량이 20, 24, 28, 32, 36mol% 증가하면서 변화되는 PLT 박막의 상온에서의 유전상수와 유전손실 특성이다. La양이 20mol%인 조성에서 유전상수가 1155로 최고치를 나타내었다. La양이 많아질수록 유전율은 감소하여 La양이 36mol%에서는 570이 되었다.

La양에 따른 유전율은 벌크 PLT세라믹에서의 유전율보다 작은 값이지만,⁴⁾ 이전에 보고된 RF spu

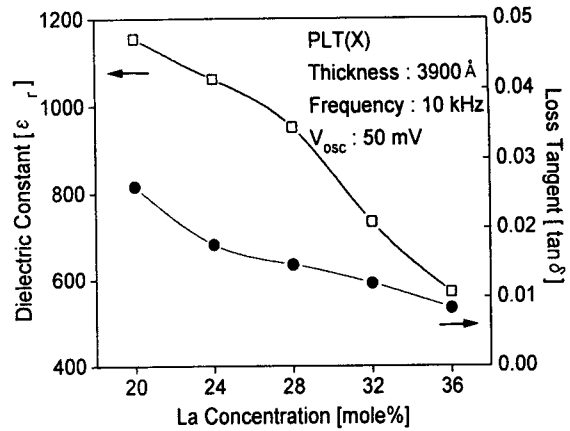


그림 2. La양에 따른 유전율 및 유전손실의 변화

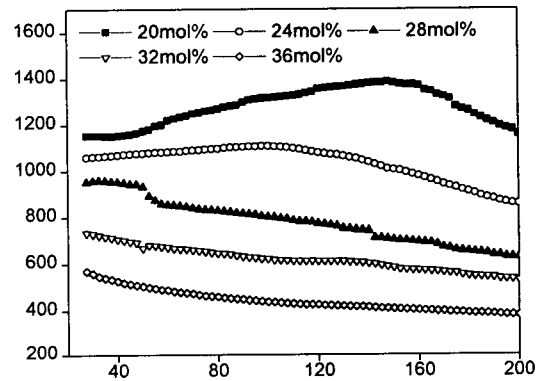


그림 3. La양과 온도변화에 따른 유전율의 변화

tering에 의한 PLT 박막에서의 유전율⁵⁾과 유사한 값을 보였다. 유전손실도 La첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 그림 3은 유전율의 온도의존성에 대한 측정결과이다. La양이 20mol%, 24mol%에는 각각, 150°C와 100°C에서 유전율의 최대치를 지므로 이 온도가 강유전상에서 상유전상으로 변하는 큐리온도로 판단된다. 28mol%조성은 상온부근에서 큐리온도가 나타나는 것으로 관찰되며,⁶⁾ 32mol%, 36mol%의 조성에서는 상온까지 상전이 나타나지 않으므로 상온아래에서 큐리점이 위치함을 예측할 수 있다. 따라서, La 첨가량이 증가할수록 큐리온도가 낮아짐을 알수있다.⁷⁾ PLT고유체에서 La양이 증가함에 따라 La이온 반경이 Pb보다 작기 때문에 격자상수(c/a)가 줄어들면서 정방정에서 입방정으로 결정구조가 변하게 된다. 그러므로 La첨가량의 증가로 PLT박막이 강유전상에서 상유전상으로 변하게됨을 알 수있다.^{6), 8)}

벌크 PLT세라믹은 상전이점에서는 유전율의 변화가 심하게 생기는데 La 첨가량이 많아질수록 유전율의 변화가 작아지면서 넓은 범위로 상전이가 일어나게 된다.⁹⁾ PLT박막에서도 La첨가량이 증가함에 따라 넓은 범위로 상전이가 일어났는데 벌크 PLT세라믹에 비해 온도에 따른 유전율의 변화가 상당히 작아지면서 넓게 퍼진 상전이 특성이 측정되었다. PLT박막의 이런 특성은 온도에 따른 유전율의 변화가 적어야하는 DRAM 캐패시터응용에 적합하다는 것을 보여준다.

그림 4는 La 첨가량에 따른 이력곡선의 변화를 나타내었다. La 첨가량이 많아질수록 잔류 분극과 항전계의 값이 작아지면서 곡선이 점점 슬림화되었다. 이는 결정구조의 변화, 즉 정방성이 약해지

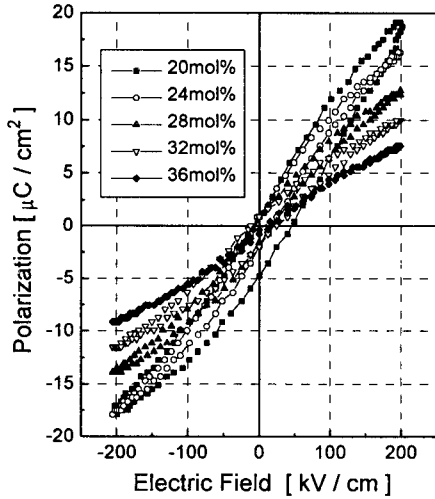


그림 4. La양에 따른 이력특성의 변화

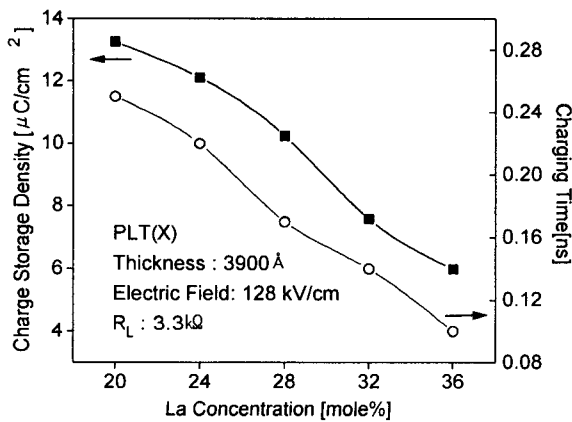


그림 5. La양에 따른 전하저장밀도 및 충전시간의 변화

면서 PLT박막이 강유전상에서 상유전상이 되는 것을 보여준다. 또한 La양이 36mol%에서는 잔류분극 ≈ 0 이 되면서 선형적인 상유전특성을 나타내었다.

그림 5는 La 첨가량에 따른 전하저장밀도와 충전 시간특성을 측정된 것이다. 전하저장밀도는 PLT 박막에 5V인 pulse를 인가시 박막에 직렬로 연결된 저항에서 나타나는 시간에 따른 전류의 충전 응답곡선을 적분하여 얻어졌다. 측정된 전하저장밀도를 이용한 PLT박막의 실효 유전율은 La양 20, 28, 32, 36mol%에 대해 각각 963, 920, 890, 760이었다. 20, 24, 28mol%에서는 LCR meter 정된 유전율에 비해 전하저장밀도를 통해 계산된 실효 유전율이 작게되는데 이는 강유전성에 의한 잔류분극 때문이다. 잔류분극값이 클수록 전하저장 밀도를 감소시키므로 잔류분극이 큰정도에 따라 측정된 유전율과 실효유전율의 차이가 생기게된다. 반면에 실온에서 상유전상을 나타내어 잔류분극이 거의 없게되는 32, 36mol%에서는 실효유전율이 가하게 된다. 그림5에서의 충전시간은 캐패시터의 면적을 $1(\mu\text{m}^2)$ 으로 환산했을 때, 최초 충전전류가 10%로 감소할 때까지 걸린 시간으로 정의하였다. 충전시간은 캐패시터가 사용되는 시스템의 속도를 결정하는데 중요한 역할을 한다. La첨가량이 증가할수록 충전시간은 줄어드는데 이는 충전시간이 박막의 정전용량에 비례하기 때문이다.

그림 6에서는 La양과 인가전계에 따른 누설전류의 변화를 나타내었다. La양이 증가할수록 누설전류는 감소하여 La양이 36mol%인 경우는 50 (KV/cm)의 전계까지 $10^{-7}(\text{A/cm})$ 이하의 우수한

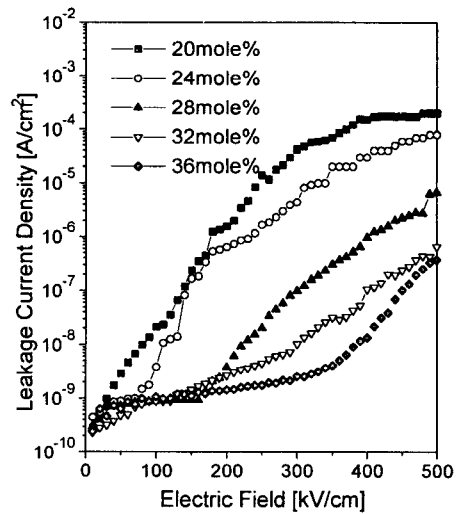


그림 6. La양에 따른 누설전류밀도의 변화

성을 보였다. La양의 증가에 따른 누설전류 특성의 개선은 격자상수의 감소로 인한 Pt와의 부정합이 줄어들어 박막에 미세균열이 감소함에 의한 것으로 보고된 바 있으며, 또한 La첨가에 의한 결합의 보상이 캐리어를 감소시킴에 의해 누설전류를 감소시킨다는 연구결과도 보고되었다.¹⁰⁾ 본 연구의 La양에 따른 누설전류의 감소원인에 대해서는 차후에 상세히 검토하고자 한다.

4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 PLT박막을 La첨가량을 20mol%에서 36mol%로 변화시키면서 750℃에서 분간 급속 열처리법으로 제조하였다. 제작된 시편의 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La 첨가량이 증가할수록 유전상수와 유전손실은 감소하였다.
2. 이력곡선의 측정결과, La첨가량이 증가함에 따라 항전계와 잔류 분극이 감소하여 La양이 36 mol% 일 때 선형적인 상유전특성이 나타났다.
3. PLT박막의 큐리온도는 La첨가량의 증가에 따라 감소하는 것으로 평가된다. 온도에 따른 유전율의 변화는 벌크 PLT세라믹에 비해 상당히 작았고 상전이가 넓은 범위에서 일어났다. 따라서 PLT박막은 유전율의 온도의존성이 작기 때문에 DRAM 캐패시터용으로 응용하는데 적당하다.
4. 전하저장밀도와 충전시간은 La 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.
5. 누설전류밀도는 La양의 증가로 감소하여 La양이 36mol%인 경우 500 [KV/cm]의 전계까지 1 [A]이하의 우수한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] L.H. Parker, A.F. Tasch, IEEE Circu Devices Magazine Vol.17, 1990.
- [2] R. W. Schwartz, B. A. Tuttle, D Doughty, C. E. Land, D. C. Goodnow, Hernandez, T. J. Zender and S. L. Ma IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroele and Frequency Control, Vol.38(6), pp67 1991.
- [3] S. J. Kang, J. S. Ryoo, Y. S. Yoon, Res. Soc. Symp. Proc. Vol.361, pp281-286.
- [4] D. Berlincourt, sandia Corp. Tech.

"Piezoelectric ceramic materials", SC-4203 U.S. Dept. Commerce, Washington, DC, 195

- [5] H. Maiwa, N. Ichinose, Jpn. J. Appl. Vol.35, pp4976-4979, 1996.
- [6] T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okaz Am. Ceram. Soc, Vol.66, pp363-366 1982.
- [7] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, I. J. Appl. Phys, Vol.60, pp2914-2919, 1986.
- [8] K. H. Haerdtl, Ferroelectrics, Vol.12(9)
- [9] K. Keizer, G. J. Lansink, A. J. Burggr Phys. Chem. Solids, Vol.39(59), pp59-63, 1
- [10] D. M. Smyth : Ferroelectrics Vol.11 1991.