

FRAM 응용을 위한 PZT(10/90)/(90/10)이종층 박막의 전기적 특성에 관한 연구

김경태*, 임성수*, 박인길**, 이성갑***, 이영희*
 광운대학교 전자재료공학과*, 신성대학 전자과**, 서남대학교 전자전기공학과***

A Study on the Electrical Properties of PZT(10/90)/(90/10) Heterolayered Thin Films for FRAM Application

Kyoung-Tae Kim*, Sung-Su Im*, In-Gil Park**, Sung-Gap Lee***, Young-Hie Lee**
 Kwangwoon University*, Shinsung Junior College**, Seonam University***

Abstract - Ferroelectric PZT(10/90)/(90/10) heterolayered thin films were fabricated by the alkoxide-based Sol-Gel method. Electric and dielectric properties of PZT(10/90)/(90/10) heterolayered thin films have been investigated, focusing on the effect of PZT/PZT and PZT/electrode interface on the heterolayered films. Dielectric constant increased with increasing the number of coatings. Increasing the number of coatings, remanent polarization and coercive field were decreased and the values of the PZT-6 heterolayered thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si were 7.18 μC/cm, 68.5kV/cm², respectively. Leakage current densities were increased with increasing the number of coatings, and the value of the PZT-4 film deposited on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate was about 7x10⁻⁸A/cm² at 0.05MV/cm.

이종층 박막을 제작하여 각각의 PZT/PZT, PZT/Pt 계면에서 상호작용과 전기적 특성에 대해서 연구하였다.

2. 실험

PZT 이종층 박막을 제작하기 위해 2-methoxyethanol을 용매로 이용하여 Pb-acetate trihydrate, Zr n-propoxide, Ti iso-propoxide의 Sol-Gel 용액으로부터 제작하였다. 열처리 과정 중에 Pb의 휘발을 보상하기 위해서 10wt.% 파잉 첨가하였다. 먼저 정방정구조의 PZT(10/90)용액을 Pt(75nm)/Ti(100nm)/SiO₂/Si 기판위에 spin-coating법을 이용하여 4000(rpm), 30초 동안 코팅한 후 300℃에서 30분 동안 건조하였으며, 650℃에서 1시간 동안 소성을 하였다. 제작된 PZT(10/90) 박막 위에 능면체정구조의 PZT(90/10)용액을 동일한 조건으로 코팅한 후 건조와 열처리를 하였으며, 이와 같은 공정으로 6번 반복하여 PZT 이종층 박막을 제작하였다. 이종층 박막의 두께에 따른 원소분포를 알아보기 위해 AES 분석을 하였으며, 미세구조는 FE-SEM(JSM 6330, JEOL Co.), TEM(JEM-2010, JEOL Co.)을 이용하여 각각 박막의 단면구조를 관찰하였다.

전기적 측정을 위하여 PZT 이종층 박막 위에 DC 스퍼터링으로 Pt dot 전극을 증착하여 MFM(metal-ferroelectric-metal)구조를 형성하였다. 유전상수는 HP4192 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였으며, 박막의 누설전류 밀도 측정은 HP-4145B semiconductor parameter analyzer를 이용하여 측정하였다. 또한 잔류분극 및 항전계는 Radiant사의 RT-66A를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 PZT-6 이종층 박막에서의 두께에 따른 성분 원소 분포와 계면에서의 확산 상태를 알아보기 위해 AES depth profile한 결과이다. 전체적으로 PZT 박막은 두께 방향으로 PZT(10/90)와 PZT(90/10)층에 따라 Zr과 Ti의 피크가 일치하고 있다. PZT 이종층 박막의 Pb 원소는 불균일한 분포를 나타내고 있으며, 특히 PZT-2, 4, 6 박막의 낮은 Pb 함유량은 결정화 온도가 높은 PZT(90/10) 박막이 결정화가 되기 전에

1. 서 론

최근 SrTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃[BST] 및 Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT]와 같은 강유전 물질들이 비휘발성 메모리 소자나 DRAM 용 capacitor 소자로 응용하기 위해 주목받고 있다.[1] 특히 PZT계 박막은 Zr/Ti의 조성비에 따라 초전 센서, 광학용 장비, 트랜지스터 또한 두 개의 안정한 잔류분극 상태를 가지고 있어 DRAM 및 비휘발성 메모리 소자로의 응용이 연구되어지고 있다. 그러나 강유전체 물질을 메모리 소자로 응용하기 위해서는 여러 가지 문제점이 지적되고 있는데, 그 중에서도 메모리 소자에 큰 신뢰성을 주는 피로현상과 누설전류 특성이다.

최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위해 buffer layer와 다양한 전극재료에 대한 연구가 계속적으로 진행되고 있다. 또한 PbTiO₃/PbZrO₃, (Pb,La)TiO₃/PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃/(Pb,La)TiO₃ 등과 같이 페로브스카이트 구조를 가지는 다른 종류의 유전박막들을 상호 적층하여 그에 대한 구조적 특성과 전기적 특성에 관한 연구가 이루어지고 있다.[2] 또한 최근에 들어 PZT/PZT 이종층에 관한 연구가 이루어지고 있다.[3] PZT계 박막의 제작은 CVD, Sputtering, Laser Ablation 및 Sol-Gel법 등이 행해지고 있으며, 특히 Sol-Gel법은 다양한 장점 등이 있어 널리 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 구조적, 전기적 특성이 서로 다른 정방정 구조의 PZT(10/90)과 능면체정 구조의 PZT(90/10)을 상호 적층한 PZT(10/90)/(90/10) 이

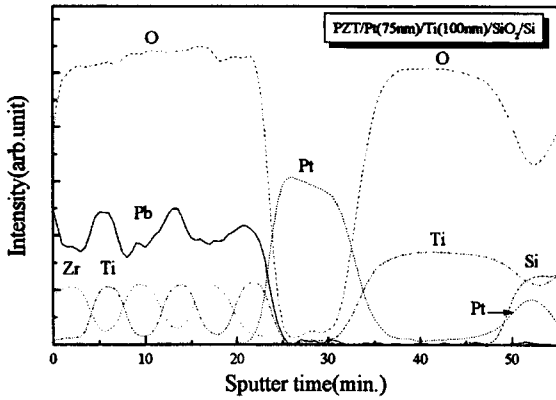


그림 1. PZT-6 이종층 박막의 깊이에 따른 AES

Pb 원소가 인접한 PZT(10/90) 박막으로 확산함에 따른 현상으로 사료된다. PZT/Pt 계면에서는 Pt 내부로의 Pb의 확산이 관찰되었으며, Ti층 내에는 다량의 산소가 검출되었다. 이는 열처리 중에 PZT 박막의 산소와 SiO₂ 층의 산소가 확산함에 따라 Ti는 다결정상의 TiO₂로 산화된 것으로 사료된다. 하부전극 Pt의 일부가 기판 안쪽으로 밀려들어가서 Ti 산화물을 사이에 두고 새로운 Pt층을 형성한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 고온 상태에 기판이 놓이면 Pt/Ti 계면에서 상호 원소의 확산에 의하여 두 원소들이 공존하는 계면층이 형성되고, 이때 PZT 박막과 SiO₂에서 유입된 산소에 의하여 Pt-Ti 공존영역의 Ti는 TiO₂ 산화물로 계속적인 성장을 하고, 남아있는 Pt는 Ti 산화물에 자리를 빼앗겨 원래의 자리에서 밀려나기 때문으로 사료된다.

그림2는 PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 SEM 단면 구조를 나타낸 것이다. 1회 코팅과 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 35~40nm 이었으며, 각 박막의 결정립 모양은 과립상의 구조를 나타내었다.

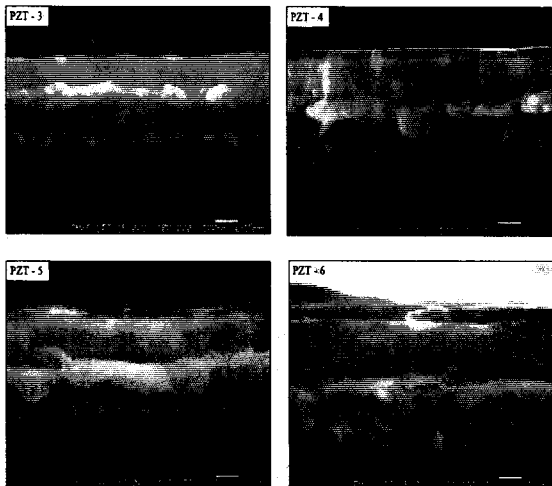


그림 2. PZT 이종층 박막의 SEM 단면 사진

박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 PZT/Pt 그리고 Pt/Ti의 계면은 다소 거친 구조를 나타냈다. 이는 박막의 코팅 횟수 증가, 즉 박막의 건조와 소결에 따른 열처리 공정이 증가함에 따라 하부전극으로 Pb원소가 확산하였기 때문이라 사료된다.

그림 3은 PZT이종층 박막의 HRTEM 단면 사진이다. AES 분석에서 관찰한 것과 같이 PZT/Pt 계면에서 Pb의 확산으로 인한 계면이 거친 구조를 나타내었다.

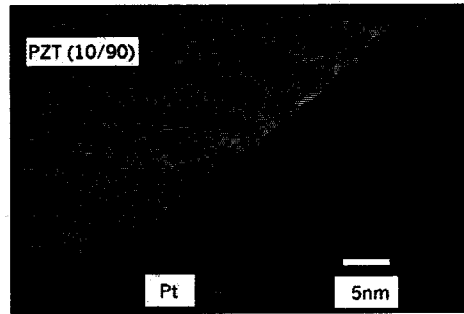


그림 3. PZT 이종층 박막의 HRTEM 사진

코팅횟수에 따른 PZT 이종층 박막의 유전상수 및 유전손실을 그림 4에 나타내었다. 코팅횟수에 따라 유전상수는 증가하였으며, 유전손실은 코팅횟수에 의존하지 않았다. PZT-6의 유전상수 및 유전손실은 570, 3.6%를 나타내었다. 단일조성의 PZT(10/90) 박막($\epsilon_r=320$)과 PZT(90/10) 박막($\epsilon_r=250$)에 비해 우수한 높은 유전 특성을 나타내었다.[4] 이는 결정성장시 하부층 박막이 상부층 박막의 핵 생성 사이트로 작용하여 pyrochlore상이 없는 균질하고 치밀한 결정구조를 형성하기 때문으로 사료된다.

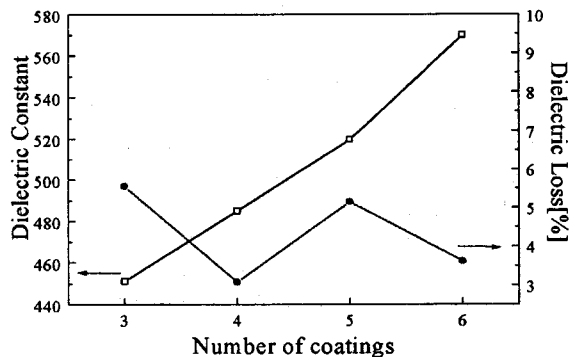


그림 4. 코팅횟수에 따른 PZT 이종층 박막의 유전상수 및 유전손실

그림 5에 PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 잔류분극 및 항전계의 변화를 나타내었다. 코팅횟수가 증가할수록 잔류분극과 항전계는 감소하는 경향을 나타내었다. 박막이 적층 될수록 잔류분극의 감소는 AES와 HRTEM에서 관찰된 PZT/Pt, PZT/PZT계면에서 결

합들에 의해 생성된 공간전하가 결정립계의 계면 또는 결정립계 등에 쌓이게 되고, 내부 전기장(internal bias field)을 증가시켜 분극의 이동을 방해함에 따라 감소된다고 사료된다. 또한 항전계 값도 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 박막의 두께가 증가하면 전극과 박막 사이에 계면의 영향이 상대적으로 감소하기 때문이라 사료된다. PZT-6의 잔류분극 및 항전계 값은 각각 $7.18 \mu\text{C}/\text{cm}$, $68.5\text{kV}/\text{cm}$ 나타내었다.

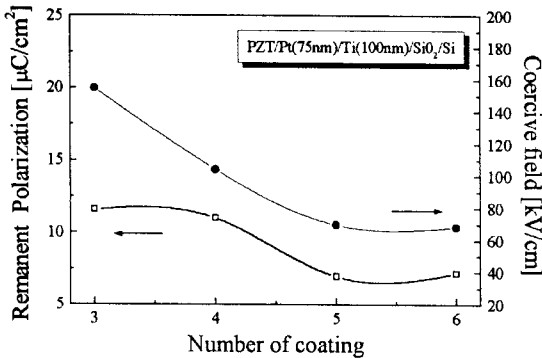


그림 5. 코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 잔류분극 및 항전계

그림 6은 PZT 이중층 박막의 코팅 횟수에 따른 누설전류 밀도의 변화이다. AES 및 TEM에서 관찰된 각 계면에서의 거친 구조에 의해 코팅횟수가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. PZT-4 이중층 박막의 경우 $0.05\text{MV}/\text{cm}$ 에서 $7 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

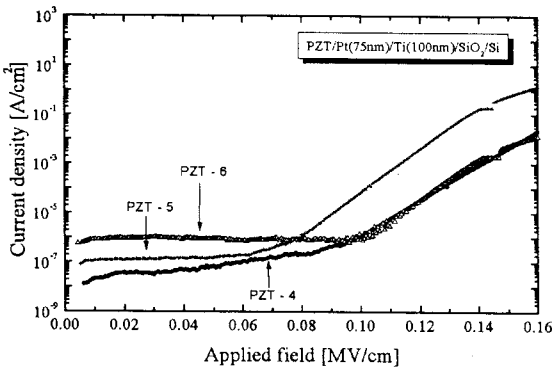


그림 6. PZT 이중층 박막의 누설전류 밀도

4. 결 론

본 연구에서는 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막을 Sol-Gel법으로 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT 이중층 박막을 AES 분석한 결과 PZT/Pt계면

에서 Pb의 확산이 관찰되었다.

2. SEM 및 TEM 분석결과 1회 코팅과 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 $35\sim 40\text{nm}$ 이었으며, 각 박막의 결정립 모양은 과립상의 구조를 나타내었다.

3. 코팅횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며, 유전손실은 코팅횟수에 의존하지 않았다. PZT-6의 유전상수 및 유전손실은 570, 3.6%를 나타내었다.

4. PZT-6의 잔류분극 및 항전계값은 각각 $7.18 \mu\text{C}/\text{cm}$, $68.5\text{kV}/\text{cm}$ 나타내었다.

5. PZT 이중층 박막의 코팅 횟수에 따른 누설전류밀도는 코팅횟수가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. PZT-4 이중층 박막의 경우 $0.05\text{MV}/\text{cm}$ 에서 $7 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Kuroiwa et al., "Dielectric Properties of BST Thin Films Prepared by RF Sputtering for DRAM Application", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, pp.5187-5190, 1994
- [2] Ki Hyun Yoon, et al "stacking effects on dielectric properties of sol-gel derived PZT/PbTiO₃ thin films" J. Appl. Phys. Vol. pp83, pp3626~3629, 1998
- [3] Sung-Gap Lee et al, "Dielectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Heterolayered Films Prepared by Sol-Gel Method" Jpn.J.Appl.Phys. V.36 p 6880, 1997
- [4] H. Watanabe, T. Mihra, "Device effects of various Zr/Ti ratios of PZT thin films prepared by sol-gel method", Integrated Ferroelectrics, Vol. 1. pp. 293~304, 1992