

기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 다층 박막의 유전 특성

한상욱, 이상현¹, 이성갑², 배선기³, 이영희⁴
광운대학교¹, 선문대학교², 서남대학교³, 인천대학교⁴

Dielectric Properties of PZT(4060/6040) Multilayered Thin Films with Substrate Temperature

Sang-Wook Han, Sang-Hyun Lee¹, Sung-Gab Lee², Seon-Gi Bae³, Young Hie Lee⁴
Kwangwoon University, Sunmoon University¹, Seonam University², Incheon University³

Abstract

The dielectric properties of PZT(4060)/(6040) multilayered thin films with substrate temperature were investigated. PZT(4060)/(6040) thin films were deposited by RF sputtering method on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates with different substrate temperature of 200 ~ 700°C. Increasing the substrate temperature, perovskite structure was increased, and PZT (001), (110), (002), (200) peaks were increased. The relative dielectric constant and dielectric loss of PZT(4060)/(6040) multilayered thin films at the substrate temperature of 700°C were 843 and 2.45, respectively at 1000[Hz].

Key Words : PZT(40/60), PZT(60/40), PZT(4060/6040), Multilayer, thin films

1. 서론

최근 정보통신, 이동통신 시장의 확대와 mobile 개념의 실생활의 적용이 이루어지고 제품의 소형화, 경량화에 대한 요구가 늘어나면서 소자의 박막화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 강유전성 PZT 세라믹스는 Zr/Ti의 조성비에 따라 다양한 전기적 특성이 나타나며, 이를 박막화 함으로써 재료의 높은 유전율 특성을 이용하여 DRAM 소자의 캐패시터 재료로, 그리고 높은 잔류분극특성을 이용하여 FRAM 소자의 게이트 재료로 이용할 수 있으며, 온도변화에 따른 잔류 분극의 급격한 변화를 이용하여 초전형 적외선 센서 등의 다

양한 소자로 응용 가능한 재료이고, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1~4] 그러나 PZT 박막을 반도체 비휘발성 기억소자의 전하축적 물질로 이용할 경우, 정보를 읽고 쓰는 과정이 반복되면서 잔류 분극의 감소 및 항전계가 증가하는 피로현상이 기억 소자로서의 실용화에 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 PZT 박막의 피로특성 및 누설전류특성 향상, 결정화 특성의 향상 및 그에 따른 구조적, 전기적 특성을 개선하기 위해 서로 다른 종류의 재료를 적층[5~6]하거나, 동일 재료를 반복 적층 하는 연구가 본 연구실을 통해 발표가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃[PZT(4060)] 세라

믹스 타겟과 $Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ [PZT(6040)] 세라믹스 타겟을 각각 제조하고 RF Sputtering Method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막을 증착하였다. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막 증착 시 기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 Target 및 PZT 박막 제조

본 실험에서는 RF Sputtering Method에 사용할 타겟을 제조하기 위하여 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 와 $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발 원료는 PbO(순도 99.9%), ZrO_2 (순도 99.9%), TiO_2 (순도 99.9%)를 조성식에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 불밀하여 혼합한 후 충분히 건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합·분쇄하여 알루미나 도가니에 넣어 700°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소한 시료의 소결성을 향상시키기 위해 5wt%를 첨가하여 혼합한 후 성형 밀도를 높이기 위해 100mesh의 체로 체치기를 하였다. 지름이 2 inch인 원통금형에 분말을 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 300°C/hr.의 승온 속도로 성형한 시료를 600°C에서 1시간, 1200°C에서 3시간동안 유지하여 소결하였다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

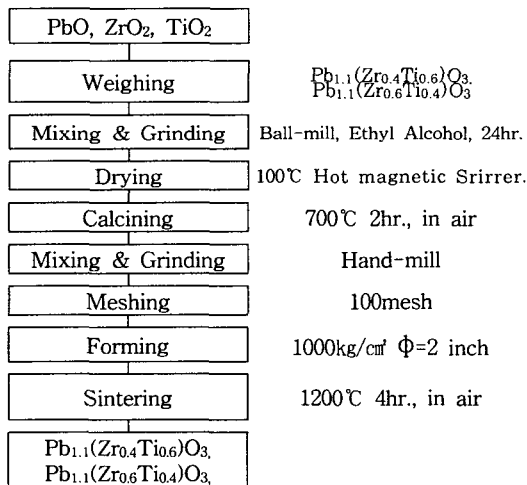


그림 1. $Pb_{1.1}(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 과 $Pb_{1.1}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 세라믹스 타겟의 제조공정

제조한 PZT(4060), PZT(6040) 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판 위에 기판온도를 각각 200~700°C까지 100°C 간격으로 RF Sputtering Method를 이용하여 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막을 증착하였다. 증착 시 공정조건은 표 1에 나타내었다. 제조한 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 상부전극으로 Ag를 증착하였고, 증착 시 상부전극은 dot(Φ=1mm)로 메탈마스크를 이용하여 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal)을 형성하였다. 전극 형성 후에 전극과 박막의 밀착을 위해 공기 중에서 600°C, 10분 동안 후열처리 하였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Substrate Temperature	200°C, 300°C, 400°C 500°C, 600°C, 700°C
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Base pressure	5×10^{-6} [Torr]
Sputtering pressure	3.0×10^{-3} [Torr]
RF power	90 [W]
Gas flow rate(Ar/O ₂)	80 : 20
Target-substrate distance	70 [mm]
Deposition Time	60 [min]

2.2 측정

PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM과 AFM으로 분석하였다. 전극이 형성된 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 주파수에 따른 유전 특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 X-선 회절 모양이다. 기판온도가 증가함에 따라 Pyrochlore 상과 PZT(001), (110), (002), (211), (111) 피크가 증가하고 있다. 이는 기판 온도의 상승으로 인해 $PbTi_2O_6$, $PbTi_3O_7$, $Pb_2Zr_2O_7$ 등의 pyrochlore상 및 2차 상들이 생성된

것으로 보인다. 이러한 Pb의 휘발 및 pyrochlore상의 형성은 유전율 및 유전손실에 영향을 줄 것으로 생각된다.

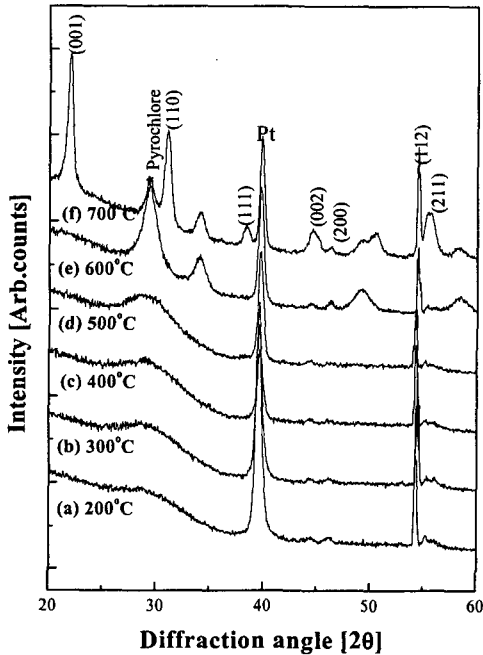


그림 2. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 X-선 회절 패턴.

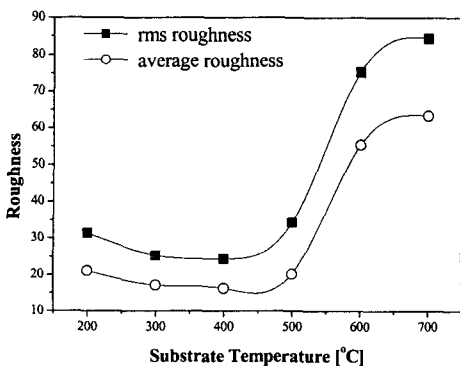


그림 3. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 표면 거칠기

그림 3은 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 표면 거칠기 값을 보여주고 있다. 표면 거칠기 변화를 관찰하고자 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 면적에서 얻은 이미지의 거칠기

값을 나타내었다. 표면 거칠기는 400°C 까지는 일정한 값을 유지하다 500°C 이후로는 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 표면에서 Pb의 휘발로 인한 기공의 생성과 결정립의 파괴로 인한 것으로 생각된다. PZT(4060)/(6040) 박막의 단면구조와 표면 거칠기는 SEM과 AFM을 이용하여 그림 4에 보여주고 있다. 모든 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 두께는 SEM을 통하여 600nm 임을 확인하였다.

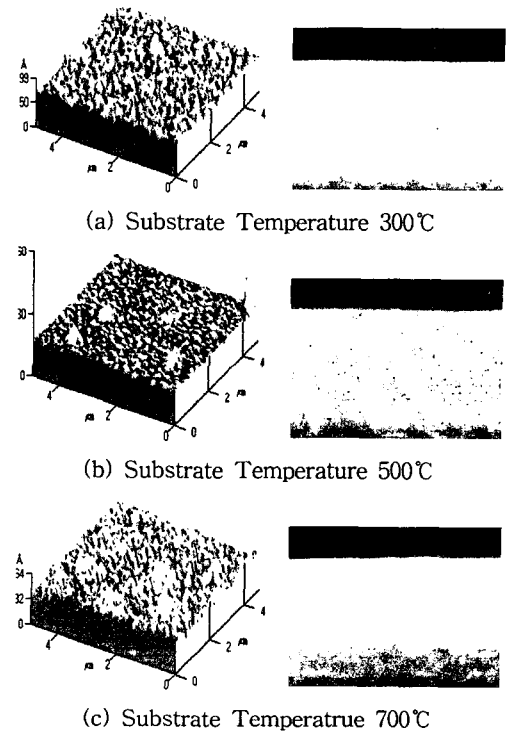


그림 4. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 AFM 및 SEM 사진.

기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전상수 및 유전손실을 그림 5와 6에 나타내었다. 기판 온도가 상승할수록 유전상수 값은 증가하였다. 이는 하부층 박막이 상부층 박막의 핵 생성 사이트로 작용함에 따른 perovskite 상이 온도가 증가함에 따라 결정화되어 균일한 결정구조를 형성한 것으로 생각된다. 모든 기판온도에서 주파수가 증가할수록 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내며, 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 100

kHz에서 증가하는 경향을 나타내었다 이는 100kHz 부근에서 배향분극의 소멸에 의한 유전흡수현상에 의한 것으로 생각된다[8]

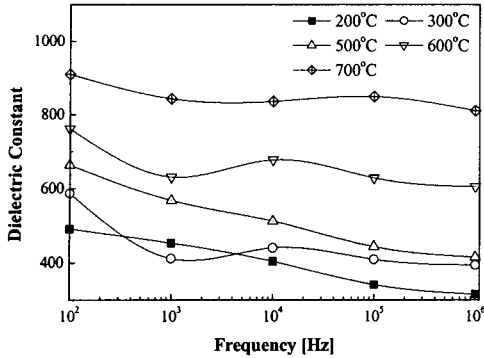


그림 5. 기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전상수

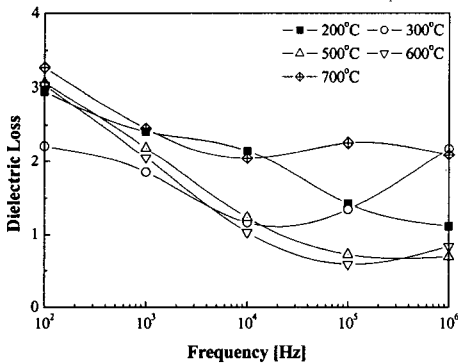


그림 6. 기판온도에 따른 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 유전손실

4. 결론

Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 PZT(4060)/(6040) 이중층 박막을 기판온도를 달리하여 증착하였으며, 다음과 같은 구조적, 유전적 특성을 얻을 수 있었다.

1. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막 증착 시 600°C 이상의 기판온도에서는 PZT (001), (110), (002), (211), (111)의 피크가 강하게 나타났다. 이것으로부터 perovskite 구조를 확인할 수 있었다.
2. PZT(4060)/(6040) 이중층 박막의 표면 형상 및 거칠기는 기판온도가 증가할수록 PbO의 휘발로

인해 500°C 이상에서 급속히 증가하고, 박막의 평균 두께는 600nm이다.

3. 기판온도가 증가할수록 유전상수 값은 증가하고, 인가주파수에 따른 유전특성은 큰 변화가 없었다. 700°C에서 증착한 박막의 유전상수와 유전손실은 각각 약 900, 2.5 이다.

이상의 결론으로부터 700°C의 기판온도에서 증착한 PZT(4060)/(6040) 세라믹스 박막이 perovskite 구조 및 유전특성이 가장 우수한 것으로 나타났으며, DRAM 및 미세적층형 세라믹스 캐패시터의 유전체 재료로서 응용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력 공학공동연구소(R-2003-B-444) 주관으로 수행된 과제 의 일부임.

참고 문헌

- [1] D.Bondurant, "ferroelectric RAM Memory Family for Critical Data Storage" pp.212 - 215, 1989.
- [2] 황철성, " 고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용현황과 전망", 요업 재료의 과학과 기술. Vo:9, No6, 1994
- [3] G. Teowee, D.R.uhlmann "medeling of a thin pyroelectric pixel", Integrated Ferroelectrics. Vol.22, [[.421-429, 1998
- [4] G. Teowee, F.S.McCARTHY, "pyroelectric properties of sol-gel derived PZT thin films with various Zr/Ti ratios" Integrated Ferroelectrics Vol.22, pp.431-438, 1998
- [5] Ki Hyun Yoon, et al "stacking effects on dielectric roperties of sol-gel derived PZT/PbTiO₃ thin films" J. Appl. Phys. Vol. pp83, pp3626~3629, 1998
- [6] Yeongkwan Kim, Y.H.Han, A.Erbil, and L.A.Boather, "Groth and Properties of PbTiO₃/PZT Heterostructures", Mat. Tes. Soc. Symp. Proc. Vol.361, pp.313~318, 1995
- [7] 박인길, "(Ba_{1-x}Sr_x)O-(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-TiO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 관한 연구", 광운대학교, 1994.