

## PLD에 의해 제조된 PZT 박막의 특성에 관한 연구

### A study on the characteristics of the PZT thin films prepared by Pulsed Laser Deposition

김민철\*, 박용욱\*, 백동수\*, 신현용\*\*, 윤석진\*, 김현재\*, 윤기현\*\*\*

\*한국과학기술연구원, \*\*남서울대학교 \*\*\*연세대학교

(M. C. KIM\*, Y. W. PARK\*, D. S. PAIK\*, H. Y. SHIN\*\*, S. J. YOON\*\*, H. J. KIM\*\*, and K. H. Yoon\*\*\*)

#### Abstract

The effects of deposition temperature and post annealing process of ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT) thin films by pulsed laser deposition (PLD) were investigated. The PZT thin films were deposited at 400, 450, 500, and 550°C, with/without post annealing at 650°C for 30 min. The PZT thin films deposited above 500°C without post annealing were crystallized into perovskite phase, but the PZT thin films deposited below 450°C had pyrochlore phase. The PZT thin films deposited below 450°C with post annealing also crystallized into pure perovskite. Compared to the PZT thin films which were deposited at 450°C and post annealed, the films deposited at 550°C have a columnar microstructure and high remnant polarization 28 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). With in-situ annealing at oxygen ambient, the PZT thin films reduced oxygen vacancies and increased retained polarization.

**Key Words** : Deposition temperature, Annealing, Pulsed Laser Deposition, PZT thin films, Oxygen ambient, Retained polarization

#### 1. 서론

전자부품 산업, 특히 반도체 분야의 급속한 발전은 소자의 소형화 및 초고집적화를 가져왔다. 이에 따라 박막 제조를 위한 공정 기술과 박막 재료의 특성 평가에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 현재 단위 셀의 면적을 감소시키기 위한 집적화 공정의 개발뿐만 아니라 높은 유전율, 낮은 누설전류, 높은 파괴전장을 유지할 수 있는 재료에 관한 연구가 이루어지고 있다.

초고집적화에 유용한 강유전체의 대표적인 물질로는 Perovskite 구조를 갖는  $\text{PZT}(\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$ 를 들 수 있다. PZT 박막 제조 방법에는 MBE (Molecular Beam Epitaxy), MOD (Metal Organic Decomposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), Sputtering, Sol-Gel, PLD (Pulsed Laser

Deposition) 등이 있으며, 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어야 한다.

최근에 주목받고 있는 PLD는 순수한 단일 원소 물질에서부터 복잡한 다성분계 물질에 이르기까지 재현성이 우수하고, 화학양론적 조성의 제어가 쉬우며 비교적 간단한 공정기법으로 성막을 제어할 수 있고, 고집적 레이저 에너지를 통해 기존의 증착장비에 비해 빠른 증착 속도가 가능하다는 장점을 들 수 있다.

증착에서 기판의 온도는 증착된 박막형성과 구조적, 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 후열처리에 따른 박막의 구조적, 전기적 특성의 변화도 PLD법에 의한 박막의 특성을 고찰하는 중요한 변수로써 이에 따른 연구가 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 PLD법으로 증착온도에 따른 PZT

박막의 구조 변화를 살펴보고, 후열처리와 in-situ 열처리를 통하여 perovskite상 형성과 강유전체 PZT ( $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ) 박막의 미세구조 및 전기적 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

PZT target은 Pb의 휘발성을 고려하여 Pb 10wt%를 과잉 첨가하여 산화물 혼합법을 이용하여 제조하였다. 제조시 하소 및 소결 조건은 각각 850 °C에서 2시간과 1100 °C에서 1시간이었다. PZT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(2000 Å)/Ti(500 Å)/SiO<sub>2</sub>(1 μm)/Si를 사용하였다.

레이저는 KrF 가스를 에너지원으로 하여 248 nm의 단파장을 지닌 Lambda Physik의 compex 102를 사용하였다. 에너지가 가우시안 분포로 방출되는 레이저빔을 shutter를 사용하여 빔의 크기를 축소시켜 균일한 에너지 분포를 얻었다. 균일한 에너지 분포를 나타내는 레이저빔은 렌즈를 통해 타겟 표면에 집광시켰다. 사용된 레이저 에너지는 1.8 J/cm<sup>2</sup>였으며, 5 Hz의 주파수를 유지하였다. 균일한 조성과 일정한 진행 방향을 갖는 plume을 형성하기 위해서는 타겟의 화학양론적 조성 제어와 타겟 표면의 균일성이 필요하다. 이를 위해 임의로 타겟을 회전시켜 Pb의 휘발과 cluster의 생성을 최소화 시켜야 한다.[1] 타겟 표면의 균일한 용제를 위하여, 반지름(r)과 각도(θ)를 임의로 회전을 시켰고, 기판과의 거리는 4 cm로 유지하였다. 5.0×10<sup>-7</sup> Torr의 고진공에서 Pb의 휘발 억제와 화학양론적 조성을 유지하기 위해서 산소압을 300 mTorr로 공급하였다. 레이저빔에 의해 target이 용제되는 과정에서 발생하는 plume을 30분간 기판에 증착 시켰다. Plume 속에 형성되어 있는 타겟 성분들이 기판에 증착되어 기판온도에 따라 결정의 성장변화를 보기 위해서, 기판을 400, 450, 500, 550 °C로 가열하였다. 증착온도가 400, 450 °C인 경우 perovskite상 형성을 위하여 전기로에 O<sub>2</sub>를 주입하여 650 °C에서 30분간 후열처리를 하였다. 증착온도가 500, 550 °C인 경우 전기적 특성을 향상시키기 위하여 증착온도에서 O<sub>2</sub>를 주입하여 30분간 in-situ 열처리를 하였다.

증착된 PZT 박막은 XRD 측정을 통하여 perovskite상 형성을 관찰하였고, SEM을 이용하여 PZT 박막의 미세구조를 관찰하였다. PZT 박막의 전기적 특성 변화는 RT66A를 이용하여 이력곡선과 피로곡선을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

증착 온도와 열처리 공정에 따른 증착층의 상변화를 조사하기 위하여 XRD 측정을 하였다. 증착 온도에 따른 PZT 박막층의 X선 회절분석 결과는 그림 1에 나타내었다. 400 °C에서 증착 시킨 경우 28.97 °에서 PbO와 33.77, 47.99, 57.4 °에서 Ti가 과잉첨가된 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>이 나타났다.[2] 450 °C에서 증착시킨 경우 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>는 사라지고 28.97 °에서 PbO만 나타났다. 450 °C 이하의 온도에서는 PZT를 증착시킨 경우 PZT perovskite 상형성 온도에 이르지 못하게 되어 이상만 나타나고 PZT 박막은 관찰되지 않았다. 500 °C 이상에서는 PbO와 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 등의 이상이 없이, PZT (110)면을 중심으로 하는 perovskite상을 형성하였다.

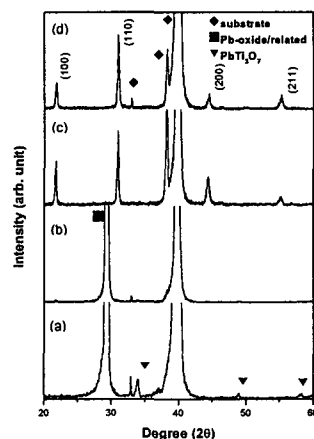


그림 1. 증착온도에 따른 PZT 박막의 XRD 변화 (a)400, (b)450, (c)500, (d)550 °C

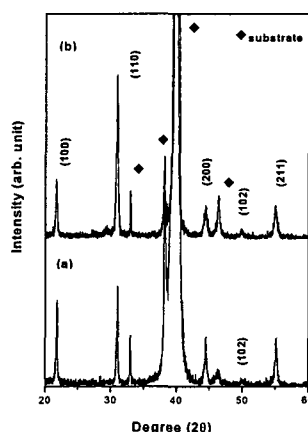


그림 2. 650 °C로 30분간 후열처리한 PZT 박막의 증착온도에 따른 XRD 변화 (a)400, (b)450 °C

400, 450 °C에서 증착 시킨 박막을 650 °C에서 30분간 post annealing한 PZT 박막층의 X선 회절분석 결과는 그림 2에 나타내었다. 400, 450 °C에서 증착 후, 후열처리한 시편에서 PbO, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 등의 이상은 상전이 되어 PZT 박막을 형성하였고, 특히 400 °C에서 증착 후 후열처리 공정을 거쳐 PZT로 상전이한 박막의 경우 (110)면의 X선 회절 강도가 낮은 값을 나타내었다.

400, 450 °C에서 증착한 후, 650°C에서 30분간 후열처리 한 PZT 박막과 550 °C에서 증착한 후 냉각시킨 PZT 박막의 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a), (c), (e)는 증착온도에 따른 PZT 박막의 표면 미세구조를 나타낸 그림이다. 후열처리 공정을 통해 PZT 박막으로 perovskite 상형성을 한 (a), (c)의 경우 표면과 grain size의 균일성이 우수하였다. 증착온도가 증가할수록 표면에서는 grain size의 증가를, 단면에서는 grain boundary의 감소를 나타냈다. 특히 (a)의 경우 grain size는 50 nm 정도로 매우 작고, grain boundary의 형성이 명확하지 않았다.

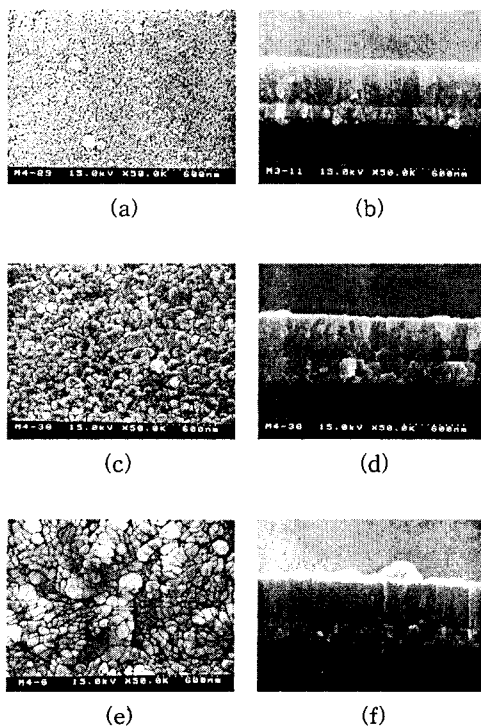


그림 3. PZT 박막의 표면과 단면의 미세구조 (a), (b): 400 °C, (c), (d): 450°C에서 증착한 후, 후열처리. (e), (f): 550°C에서 증착

그림 3의 (b), (d), (e)는 단면의 미세구조의 변화를 나타낸 그림이다. 증착과 후열처리를 통하여 perovskite상을 형성한 (b), (d)와는 대조적으로 증착 후 바로 perovskite상을 형성한 (f)의 경우 grain boundary의 감소를 나타내면서 기둥형태의 grain 성장으로 박막의 수직방향에 columnar한 결정 구조를 이루면서 하나의 grain이 하나의 cell을 형성한 형태로 성장하였다.

400, 450 °C에서 증착한 후, 650 °C에서 30분간 후열처리 한 PZT 박막과 550 °C에서 증착한 후 냉각시킨 PZT 박막의 이력곡선 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. 400 °C에서 증착하고 후열처리를 거친 박막은 450 °C에서 증착 후 후열처리한 박막과 550 °C에서 증착한 박막에 비해 잔류분극이 12 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )로 작고 항전계가 90 (KV/cm)로 큰 값으로 나타났다. 이것은 XRD와 SEM 분석에서 나타나듯이 (110)면의 X선 회절 강도가 작게 되어 전기적 특성이 감소하는 것으로 사료된다. 450, 550 °C에서 증착한 박막의 경우, 550 °C에서 증착한 PZT 박막은 (110)으로 X선 회절 강도와 grain size가 증가하면서하면서 잔류분극 28 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )로 상승하여 450 °C에서 증착 후, 후열처리한 PZT 박막보다 우수한 전기적 성질을 나타내었다. 550 °C에서 증착 시킨 PZT 박막은 열처리 공정 없이도 perovskite상을 형성하였고, 강유전체의 전기적 특성을 나타내었다. PLD에 의해 1.8 J/cm<sup>2</sup>의 높은 에너지로 인해 증착과 동시에 결정화를 이루는 것으로 사료된다.

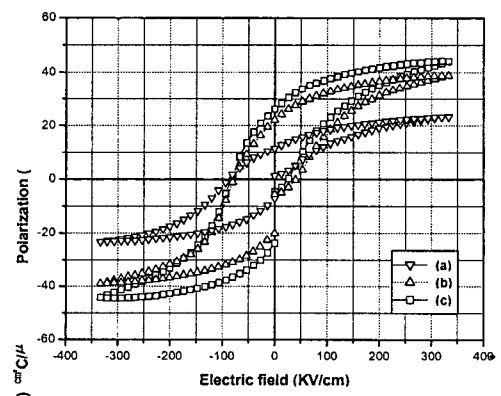


그림 4. (a)400, (b)450 °C에서 증착한 후, 650 °C에서 30분간 후열처리 한 PZT 박막과 (c)550 °C에서 증착한 PZT 박막의 이력곡선

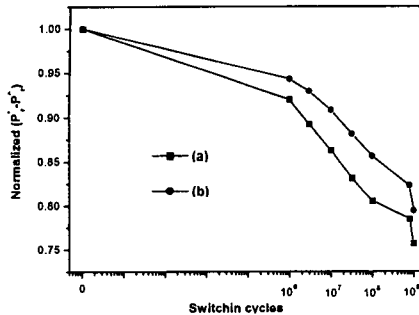


그림 5. 550℃에서 증착한 (a) PZT 박막과 (b) 증착온도에서 O<sub>2</sub>를 주입하여 in-situ 열처리한 PZT 박막의 피로곡선

550 ℃에서 증착한 PZT 박막과 증착온도에서 O<sub>2</sub>를 주입하여 in-situ 열처리한 PZT 박막의 피로곡선 측정 결과는 그림 5에 나타내었다. PZT 박막의 피로곡선은 500 kHz, ±10 V에서 측정하였다.

강유전체를 대표하는 PZT 박막의 경우 분극의 반전으로 인해 분극이 감소하는 현상이 문제로 제기되어 왔다. PZT 박막의 구성 원자 중에 Pb와 O의 휘발로 인한 공핍이 피로곡선을 나타내는 가장 큰 이유로 부각되고 있다.[3] 550 ℃에서 증착된 PZT 박막은 열처리 공정 없이도 강유전체의 전기적 특성을 갖게 되지만 각각의 switching cycles에 따라 박막이 보유하고 있는 분극 ΔP (P<sub>r</sub>-P<sub>r</sub>)은 크게 감소하였다. 증착 후 in-situ 열처리한 PZT 박막은 피로 속도가 감소하는 것은 in-situ 열처리를 통하여 O<sub>2</sub>의 공핍의 감소로 인하여 피로현상이 향상되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Pb가 10 wt% 과잉 첨가된 PZT 타겟을 다양한 온도에 따라 증착시킨 박막의 perovskite상 형성과 미세구조의 변화, 열처리를 통한 구조적, 전기적 특성 변화를 고찰하였다.

400, 450℃에서 증착한 박막은 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>등의 이상을 나타냈고, 650℃에서 30분간 후열처리 공정을 거치면서 perovskite상을 형성하였다. 500, 550℃에서는 증착시킨 PZT 박막은 열처리 공정을 거치지 않고도 이상 없이 perovskite상을 형성하였다.

400℃에서 증착하여 후열처리를 거친 박막의 경우, 증착온도가 낮게되어 (110)면의 X선 회절 강도가 낮은 값을 나타내고, grain size가 작고 grain

boundary가 명확치 않는 등 perovskite상을 형성하지 못하여 잔류분극의 감소와 항전계의 증가되었다. 450 ℃에서 증착하여 후열처리를 거친 박막과 500, 550 ℃에서 증착 후 열처리 공정이 없었던 PZT 박막의 경우 (110)면을 중심으로 perovskite상을 형성하고, 증착온도가 증가함에 따라 잔류분극이 증가하는 특성을 갖게 되었다.

550℃에서 증착시킨 PZT 박막은 증착온도에서 O<sub>2</sub>를 주입한 in-situ 열처리를 통하여 O<sub>2</sub>의 공핍이 감소하게되어 피로현상이 향상되었다.

#### References

- [1] C. Doughty, A. T. Findikoglu, and T. Venkatesan, Applied Physics Letters, Volume 66, 1995
- [2] C. V. R. Vasant Kumar, R. scual, M. Sayer, Journal of Applied Physics, Volume 71, 1992
- [3] D. M. Smyth, Ferroelectrics p 117, 1991