

Sputtering법으로 성장한 PZT박막의 Target의 Pb Excess에 따른 전기적 특성에 관한 연구

Electrical characteristic of PZT thin film deposit by Rf-magnetron sputtering as Pb excess ratio of target

이규일, 강현일, 박 영, 박기엽, 송준태

(Kyu-il Lee, Hyun-li Kang, Young Park, Ki-yeub Park, Joon-Tae Song)

Abstract

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) thin films were deposited on the Pt/Ti bottom electrode by rf magnetron sputtering method from target containing 5%, 25% and 50% Pb excess for applying ferroelectric random access memory (FRAM). PZT films were deposited at 300°C and then they were crystallized by rapid thermal annealing (RTA) at 700°C. After RTA treatment, our results showed that all PZT films indicated perovskite polycrystalline structure with preferred orientation (110) and no pyrochlore phase was observed by X-ray diffraction (XRD) and by Scanning electron microscopy (SEM). A well-fabricated PZT film of excess Pb 25% capacitor showed a leakage current density in the order of 2.63×10^{-7} A/cm² at 100 kV/cm, a remanent polarization of 3.385 μ C/cm² and a coercive field of 41.32 kV/cm. The results showed that Pb excess of target affects to electrical properties of PZT thin film

Key Words : PZT, Pb excess, thin film

1. 서 론¹⁾

강유전체는 물질 자체 내에 영구 쌍극자에 의해 자발 분극이 형성되며, 외부전계에 의해 분극 방향을 반전시킬 수 있는 물질이다. 그 중에서도 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)는 높은 유전율과 높은 잔류분극 그리고 낮은 항전계를 갖는 물질로써 micro electro mechanical system (MEMS), surface acoustic wave sensors, small fluid system 등의 소재로써 주목을 받고있다. 최근에 들어 비휘발성 메모리에 관심이 높아지면서, PZT

의 이러한 특성에 의하여 비휘발성 메모리의 재료로도 많은 연구가 진행되고 있다.

강유전체 박막을 제조하는 방법으로는 DC/RF magnetron sputtering법, sol-gel법, MOCVD법, laser Ablation 등이 있다. 이러한 방법 중 rf magnetron sputtering법은 target에 영구자석이나 전자석을 이용하여 자장을 형성, plasma를 target에 국한시켜 plasma밀도를 높여서 방전전압이 낮아도 큰 전류를 얻을 수 있으므로 비교적 불순물이 적고, 높은 에너지의 원자들이 기판에 증착되어 결정성이 좋으며, 여러 가지 증착 조건의 조절이 용이하여 양질의 박막을 쉽게 제작할 수 있다는 이점이 있다. rf magnetron법으로 제조된 PZT박막은 후열처리를 하는데, 이때 Pb의 손실이 발생하

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과
(수원시 천천동 300번지)
Fax: 031-290-7159
E-mail : khi@ece.skku.ac.kr

게 된다. 따라서 이때 발생하는 손실을 보상하기 위하여 target에 Pb를 첨가하였다.

본문에서는 300℃의 Pt(150nm)/Ti(50nm)/SiO₂/Si 기판위에서 Pb의 함유량을 5%, 25%, 50%로 달리한 target을 rf magnetron sputtering법을 사용하여 증착하였고, metal-ferroelectric-metal (MFM) 캐패시터로 제조된 PZT 강유전 박막의 상형성의 특징을 X-ray diffraction (XRD)와 Scanning electron microscopy (SEM)을 이용하여 고찰 후 RT-66A를 사용하여 각각의 current - voltage (I-V), polarization - electric field (P-E)에 대한 전기적인 특성을 분석하였다.

2. 실험

PZT는 Pb의 함유량이 각각 5%, 25%, 50%의 비율로 함유된 target을 준비하였으며 PZT thin film은 rf magnetron sputtering법으로 Pt(150nm)/Ti(50nm)/SiO₂/Si 기판위에 기판과 target의 간격을 70mm로 하여 제조하였는데, 기판의 온도조절은 기판홀더 내부의 실리콘 발열체를 이용하여 300℃까지 올렸다. 박막 성장 시 챔버내의 진공도는 불순물에 의한 박막의 오염을 최소한으로 줄이기 위해 rotary pump와 diffusion pump를 이용하여 초기진공을 2×10^{-6} torr 이상을 유지하였으며 박막 성장 시 sputtering gas를 mass flow controller (MFC)를 이용해서 99.999%의 고순도 Ar 및 O₂ 가스의 비율을 18:2로 조절하여 증착 시 압력이 1×10^{-2} torr로 유지되었다. Pb 함유량이 5%, 25%, 50%인 각각의 PZT target에 대하여 rf power를 125 W로 하여 90분간 증착하였다. sputtering 조건을 표 1에 나타내었다. 증착된 박막은 순수한 페롭스카이트 상만이 생성되게 하기 위해서 rapid thermal annealing (RTA) 법을 이용하였다. 열처리 전 박막의 오염을 방지하기 위하여 초기진공을 2×10^{-6} torr로 유지하였고 비결정질 상태의 PZT 박막을 결정화되도록 700℃에서 3분간을 실시하였다. 열처리간 산소의 휘발을 보상하기 위하여 20 sccm의 고순도 산소를 공급하여 작동간 압력이 1.0×10^{-2} torr로 유지되었다. RTA에 대한 조건을 다음 표 2에 나타내었다. RTA를 이용한 PZT 박막의 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 XRD와 SEM을 이용하여 열처리 이후의 PZT 박막의 미세구조를 관찰하였다.

XRD는 MacScience M18XHF-SRA를 이용하여 20~60°의 범위에서 측정하였고, SEM은 Philips

표 1. PZT 박막의 스퍼터링 조건

Table 1. Experimental condition of PZT thin film

Target	PZT ceramic target
Substrate	Pt(150nm) / Ti (50nm) / SiO ₂ / Si
Target-substrate distance	70 (mm)
Base pressure of system	2×10^{-6} torr
Working pressure	1×10^{-2} torr
Ar : O ₂ flow rate	18 : 2 (sccm)
Rf power	125 (W)
Free sputtering	10 (min)
Sputtering time	90 (min)
Substrate temperature	300 (℃)

표 2. PZT 박막의 열처리 조건

Table 2. Annealing condition of PZT thin film

Annealing method	RTA(Rapid Thermal Annealing)
Annealing temperature	700℃
Annealing time	70 (min)
Atmospher gas	O ₂ 20 (sccm)
Base pressure	2×10^{-6} torr
Working pressure	1×10^{-2} torr
Rising temperature velocity	20 ~ 30 (℃/second)
Cooling	Nature

XL30FRG ESEM를 이용하여 50000배로 계면 및 미세구조 상태를 관찰하였으며 PZT박막의 누설전류 밀도는 Keithley 617 electron meter를 이용하였고, hysteresis 이력곡선의 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Pt/Ti 전극에 성장한 PZT 박막의 결정 상 변화를 규명하기 XRD로 분석하였다. 하부전극위에 성장된 PZT 박막을 RTA를 이용하여 700℃에서 3분간 열처리하였을 때의 각각의

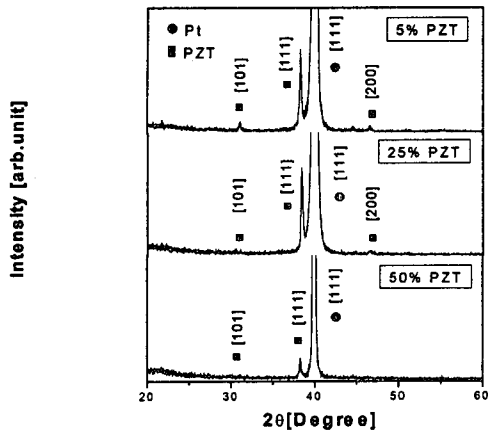
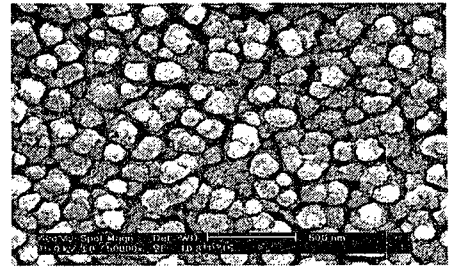


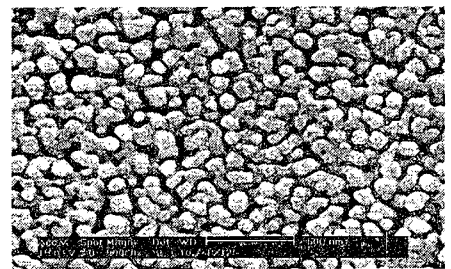
그림 1. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 XRD 결과
 Fig 1. XRD patterns of PZT thin film as Pb excess

XRD 결과를 그림 1에 나타내었다. 50% Pb의 함유량이 5%의 경우 그림1에서 보이는 것과 같이 [101], [111], [200] 방향이 우선 성장한 것을 알 수 있다. Pb가 25% 함유된 경우는 5% 경우에 비해서 성장이 감소되었다. 50%의 경우는 [111] 방향이 다른 박막에 비해서 성장이 저조할 뿐 아니라 다른 상들은 성장하지 않았거나 감소된 것을 볼 수 있다. 따라서 Pb의 함유량이 증가하면 할수록 PZT의 결정성이 저하되는 것을 알 수 있다. 그림 2에서는 각각의 Pb excess에 따른 SEM 표면 사진을 나타내었다. 각각의 시편들은 XRD 측정 결과에서 나타난 것처럼 결정화된 grain들이 관찰되는데 모두 전형적인 perovskite 형태의 grain이 성장되었음을 알 수 있으며 성장된 grain들이 Pb의 함유량에 따라 결정구조의 차이를 보이고 있다.

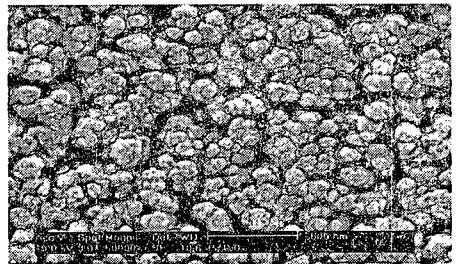
그림 3에 P-E 이력 곡선 특성을 나타내었다. 각각의 잔류분극과 항전계 값은 5%일 때, 8.587 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 75.12 kV/cm이고, 25%일 때는 3.385 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 41.32 kV/cm이며, 50%일 때, 4.256 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 76.48 kV/cm을 나타내었는데, Pb가 함유될수록 잔류분극 값이 작아지는 것을 5%와 25% 이력곡선을 통해서 알 수 있으며 Pb가 25% 이상부터는 분극에는 큰 영향을 주지 않고 있다. 항전계는 Pb의 함유량이 증가함에 따라 감소하다가 50% 시에는 급격히 증가함을 그림 3을 통해서 알 수 있다. Pb의 과잉함유는 capacitor로서의 전기적 특성을 저하시키는 것으로 사료된다. 그림 4는 Pb excess에 따른 I-V 특성을 나타내었다. 인가 전계에 따른



(a)



(b)



(c)

그림 2. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 SEM 결과
 (a) Pb 5% 함유 (b) Pb 25% 함유 (c) Pb 50% 함유

Fig 2. SEM photographs of PZT thin film as Pb excess
 (a) 5% Pb excess (b) 25% Pb excess (c) 50% Pb excess

전류 특성을 나타내었다. 인가 전계에 따른 누설 전류는 비선형적으로 증가하였는데, 전계 100 kV/cm에서 Pb 함량에 따른 누설전류 값은 각각 Pb 5%시는 $2.03 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 25%는 $2.63 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, 50%는 $6.63 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 을 나타내었다. Pb의 함유량이 적을수록 누설전류 값이 증가하는 현

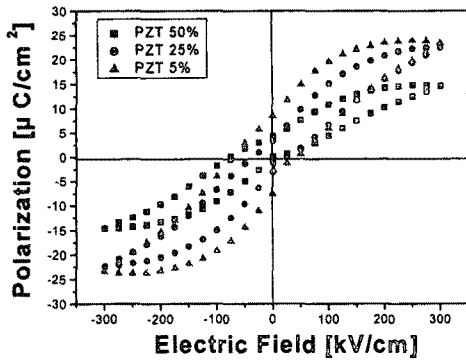


그림 3. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 P-E 이력곡선
 Fig 3. P-E hysteresis loop of PZT capacitors as Pb excess

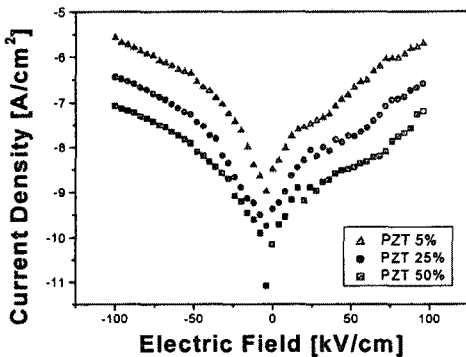


그림 4. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 J-E 결과
 Fig 4. The current density versus field characteristic of PZT thin film as Pb excess

상이 발견되었는데, 이는 PZT가 강유전체로 결정화되면서, 휘발로 인한 박막표면의 grain boundary와 같은 공간전하간에 내부에서의 결합이 발생한 것으로부터 기인한 것으로 판단된다. [1]

4. 결론

Rf magnetron sputtering법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 Pb 함유량을 달리하여 PZT 박막을 400nm의 두께로 증착시켰다. 제작된 PZT 박막 시료에 대하여 결정학적, 전기적 특성을 XRD, SEM, RT-66A를 이용하여 측정하였다.

XRD와 SEM 사진을 통해 증착된 박막의 결정이 안정된 페로브스카이트 상이 되었음을 확인했고, (111) 방향으로의 우선 성장했음을 보였다. 전계를 가했을 때, target의 Pb 함유량이 25% excess된 박막이 41.32 kV/cm로 가장 낮은 항전계를 갖는 반면, Pb의 함유량이 적은 5%일 때, 8.587 μC/cm²로 가장 높은 잔류분극 값을 나타냈고, 누설전류는 50%일 때, 6.63×10⁻⁸ A/cm²로 Pb 함유량이 많을수록 우수한 특성을 나타내는 것을 RT-66A를 통해서 확인했다. 따라서 sputtering 법으로 PZT 박막 제조 시에 target의 Pb 함유량의 변화만으로 PZT 박막의 전기전인 특성 및 미세구조를 변화시킬 수 있다.

참고 문헌

- [1] Jun-Kyu Yang, "Effect of grain size of Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ sol-gel derived thin films on the ferroelectric properties", Applied Surface Science, 169-170, p 544-548, 2001.
- [2] Wei Xiao Zhang, "Analysis of sputter process on a new ZrTi + PBO target system and its application to low-temperature deposition of ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ films", Appl. Phys. v 35, pp 1868-1872, 1996.
- [3] R. Bruchhaus, H. Huber, D. Pitzer, W. wersing, "Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films Prepared By Planar Multi-Target Sputtering", Integrated Ferroelectrics, Vol. 2, p 157-164, 1992
- [4] 조능호, "Reactive sputtering법에 의한 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막의 제조 및 특성평가에 관한 연구", Kaist 박사학위논문, p. 1-5, 1995
- [5] Ajai Garg, D.C. Agrawal, "Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics", Materials Science and Engineering, B56, p46-50, 1999.
- [6] M.H.M. Zaia, "Highly (111) oriented lead zirconate titanate thin films deposited using a non-polymeric route", Thin Solid Films 394 p97-101, 2001.
- [7] Soon-mok Ha, "Crystallization and ferroelectric behavior of sputter deposited PZT using a target containing excess Pb and O contents", Thin Solid Films, 355-356, p525-530, 1999.