

유리기판 위에 증착한 PZT 박막의 전기적 특성에 관한 연구

論 文
50C - 1 - 5

A Study on Electrical Properties of PZT Thin Films Deposited on the Glass Substrates

鄭圭元** · 朱弼淵* · 朴 暎** · 李準信*** · 宋 竣泰***
(Kyu Won Jeong · Pil Yeon Ju · Young Park · Jun-sin Yi · Joon Tae Song)

Abstract -PZT thin films(4000Å) have been prepared onto 1737 corning glass and ITO coated glass substrates with a RF magnetron sputtering system using $Pb_{1.05}(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ ceramic target. Electrical properties of PZT thin film deposited on ITO coated glass were $P_r = 15.8 \mu C/cm^2$, $P_s = 52.2 \mu C/cm^2$, $E_c = 100 kV/cm$, $J = 3 \times 10^{-7} A/cm^2$, P_r was decreased by 10 % after 10^9 cycles. And in case of corning glass were $P_r = 8.1 \mu C/cm^2$, $P_s = 26.7 \mu C/cm^2$, $E_c = 95 kV/cm$, $J = 2 \times 10^{-6} A/cm^2$, P_r was decreased by 25 % after 10^9 cycles, respectively. With the RTA treatment duration and temperature increased, the crystallization of PZT thin films were enhanced, however, the leakage current density became higher. The leakage current mechanism was found to be space charge conduction by the defects and oxygen vacancies existing in PZT and PZT/bottom electrode interfaces.

Key Words : RTA, RF magnetron sputtering, PZT thin films, hysteresis loop, fatigue, ITO, Glass substrates.

1. 서 론

Perovskite 구조의 강유전체인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)는 수천에 이르는 높은 유전율과 인가 전계에 따라 안정된 두 개의 분극 반전 특성을 가지고 있어 DRAM 및 FRAM과 같은 메모리 소자 응용에 적합하다[1~3]. 또한, 압전성, 초전성, 전기광학 효과를 가지고 있어, SAW filter, 적외선 감지소자 등 각종 전자부품에 응용되고 있다.[4]

PZT 박막을 증착하기 위한 방법은 sputtering, ion beam deposition, evaporation, laser ablation, chemical vapor deposition, sol-gel법 등이 있으며, 이중 단일 타겟을 이용한 RF-magnetron sputtering법은 성장된 박막의 질이 우수하며 성장속도와 온도조절이 용이하다는 이점이 있어 PZT 박막을 증착하기에 적합한 방법으로 알려져 있다[5].

안정한 PZT 박막을 얻기 위해서는 높은 열처리 온도가 요구되며, 이러한 조건에서 하부전극인 Pt 박막이 강유전체 박막 내부로 확산하고, PZT 박막의 Pb가 휘발하여 전기적 특성이 저하되므로 PZT 박막의 결정화온도를 낮게 하여 각각의 계면에서 확산되는 불순물을 최소화하는 방법이 필요하다.

Rapid Thermal Annealing (RTA)법은 승온 속도를 수백 $^{\circ}C/min$ 이상으로 하여 박막을 열처리하는 방법으로서 안정한 perovskite 상 형성에 필요한 최소한의 열처리 시간과 온도만

을 주어서 perovskite 상으로 형성시키므로 비용을 절감할 뿐만 아니라 기판과 박막간의 상호 확산을 최소화하여 기판의 손상과 휘발물질의 손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.[6]

현재 안정한 PZT 박막을 얻기 위해서는 매우 높은 온도가 요구되며, 이는 유리나 stainless 등의 다양한 기판의 사용을 억제하고 있다. 특히 유리기판은 기계적 강도와 광학적인 성질이 우수하고 저가이며, 대면적화가 가능하여 FRAM 기술과 기존의 TFT-LCD 기술을 접목하면 정보저장과 정보처리를 하나의 시스템으로 할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 PZT 박막을 $300^{\circ}C$ 이하의 낮은 기판온도에서 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 Pt/corning glass (1737), Pt/ITO coated glass 기판 위에 성장한 후 다양한 온도와 시간에 따라 RTA 처리하였으며, SEM, XRD를 통하여 박막의 구조적 특성과 P-E 이력곡선, I-V특성, fatigue등의 전기적특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 기판은 corning glass (1737)와 ITO가 coating된 glass이며, Pt 하부전극을 각각 RF-magnetron sputtering법으로 200 nm 성장하였고, 하부전극 성장시 기판의 온도는 $400^{\circ}C$ 이었다. 제작된 기판 위에 RF-magnetron sputtering 법으로 기판온도 $300^{\circ}C$ 에서 약 400 nm 두께의 PZT 박막을 증착하였으며 표 1에 PZT 박막의 sputtering 조건을 나타내었다. 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 단일 세라믹 타겟을 사용하였으며, 고온에서의 Pb 휘발을 보상하기 위해 Pb를 5 mole % 과잉 첨가한 타겟을 사용하였다.

증착한 PZT 박막을 결정화하기 위하여 RTA를 이용하여

* 準 會 員 : 成均館大 電氣電子컴퓨터學科 碩士課程
** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子컴퓨터學科 博士課程
*** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子컴퓨터學科 教授 · 工博
接受日字 : 2000年 9月 4日
最終完了 : 2000年 12月 12日

후열처리 하였다. XRD(Cu target, 1.54Å, Ni filter)와 SEM을 사용하여 RTA 온도와 시간에 따른 PZT 박막의 결정화 정도와 미세 구조를 규명하였다. 후열처리는 O₂ 분위기에서 10 분 동안의 RTA시간에서 550 °C ~ 650 °C 온도 범위에서 시행하였다.

PZT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 Dot mask를 이용하여 성장된 PZT 박막 위에 Pd 상부전극을 증착하여 MFM (Metal-Ferroelectric-Metal) 구조의 PZT 캐패시터를 형성하였다. Pd/PZT/Pt 캐패시터의 누설전류밀도 측정은 Keithley 617 programmable electro-meter를 사용하였다. P-E hysteresis loop 및 fatigue 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용하여 측정하였고, 그 제작과정을 그림 1에 나타내었다.

표 1 PZT 박막의 sputtering 조건

Table 1 sputtering parameters for PZT thin films

Target	Sintered PZT ceramic target
Substrate	Pt(200nm)/corning glass, Pt(200nm)/ITO coated glass
Target-substrate distance	65(mm)
Base pressure of system	2.0×10 ⁻⁶ [Torr]
Ar:O ₂ flow rate	9 : 1 [sccm]
RF power	150 [W]
Substrate temperature	300 [°C]
Film thickness	400nm

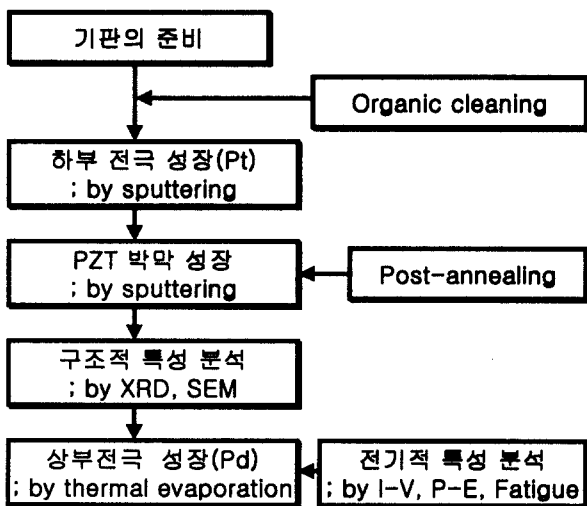


그림 1 시편의 제작과정
Fig. 1 An experimental procedures of samples

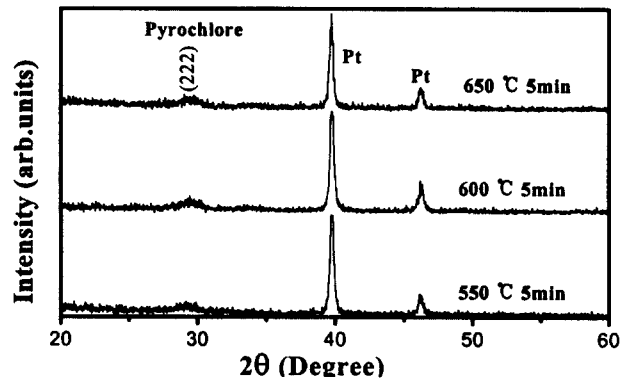
3. 결과 및 고찰

3.1 PZT박막의 구조적특성

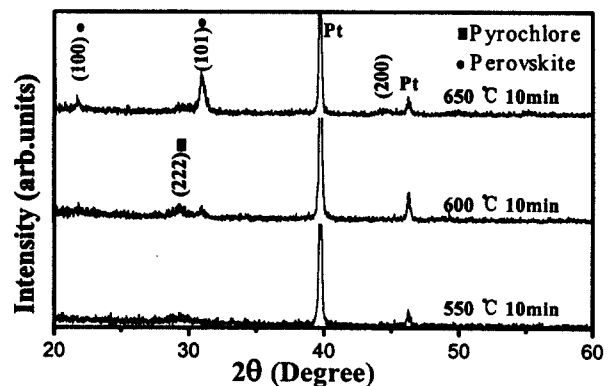
RF-sputtering으로 유리기판위에 성장된 PZT 박막을 RTA를 이용 550 °C, 600 °C, 650 °C에서 각각 5 분, 10 분간 열처리 한 경우의 XRD 결과를 그림 2, 3에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 성장된 PZT 박막은 열처리 온도와 시간이 증가할수록 중간상인 pyrochlore상에서 안정상인 perovskite 상으로 전이함을 알 수 있다. 특히 600 °C에서 10 분간 열처리한 경우의 시편이 650 °C에서 5 분간 열처리한 경우의 시편 보다 결정성이 우수하였다. 이러한 점으로 미루어 보아 본 실험에서 제작된 시편의 경우 열처리 온도 보다 열처리 시간이 PZT 박막의 perovskite 결정성장에 영향을 미치는 요인임을 알 수 있다.

Coming glass위에 증착한 PZT박막은 5 분 동안의 열처리 시 중간상인 pyrochlore (222)면으로 성장하였고, 10 분 동안 열처리시 650 °C에서 perovskite 상인 (101)면으로 우선 성장하였다. 그리고 ITO위에 성장한 PZT 박막은 5 분 동안의 열처리시 550 °C, 600 °C에서 pyrochlore (222)면이 형성되었고,

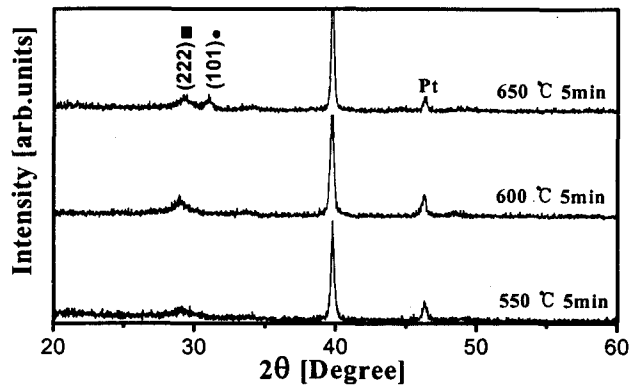


(a)

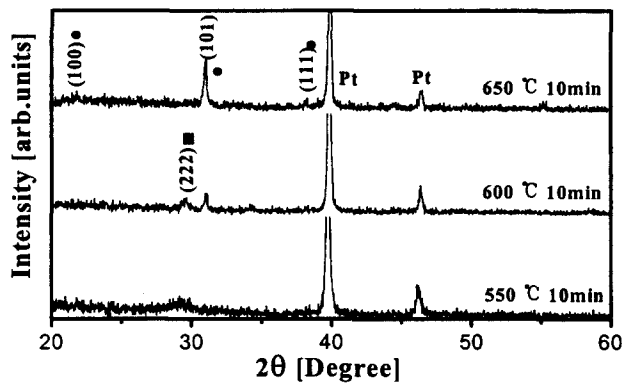


(b)

그림 2 coming glass기판 위에 증착한 PZT박막의 RTA 시간 및 온도에 따른 XRD 분석 (a) 5분, (b) 10분
Fig. 2 XRD patterns of PZT thin films deposited on the corning glass substrates for RTA times and temperatures (a) 5 minutes, (b) 10 minutes



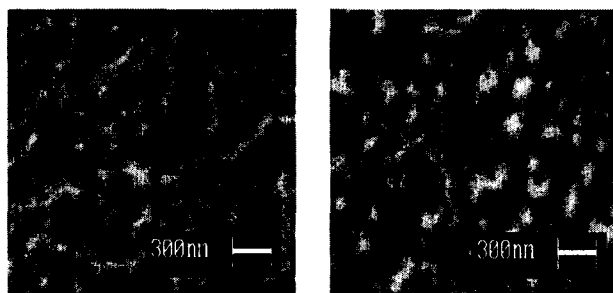
(a)



(b)

그림 3 ITO coated glass기판 위에 증착한 PZT 박막의 RTA 시간 및 온도에 따른 XRD 분석 (a) 5 분, (b) 10 분

Fig. 3 XRD patterns of PZT thin films deposited on the ITO coated glass substrates for RTA times and temperatures (a) 5 minutes, (b) 10 minutes



(a)

(b)

그림 4 650 °C 10 분간 열처리한 PZT박막의 SEM사진 (a) corning glass 기판 (b) ITO coated glass 기판

Fig. 4 SEM microscopes of PZT thin films annealed at 650 °C for 10 minutes (a) corning glass substrates, (b) ITO coated glass substrates

650 °C에서 perovskite (101)면의 결정이 나타나기 시작하였다. 10 분 동안 열처리시 550 °C에서는 pyrochlore (222)면으로 성장하였고, 600 °C에서는 perovskite (101)면과 pyrochlore (222)면이 혼재하여 성장하였다. 650 °C에서 10 분 동안의 열처리한 경우 perovskite상만이 형성되었고, (101)면의 결정성이 증가하였으며, (100)면으로도 성장되어 점차 다결정화되었다. 즉, ITO coated glass기판 위에 증착한 PZT박막의 결정성이 corning glass기판의 경우 보다 우수함을 알 수 있다. 그림 4에 650 °C에서 10 분 동안 열처리한 SEM 표면사진을 나타내었다. 두 기판 모두 전형적인 perovskite 형태의 grain이 성장되었으며, XRD의 결과와 일치하듯이 ITO coated glass기판 위에 증착한 PZT박막의 결정성이 corning glass기판의 경우 보다 우수하였다. 이것은 ITO가 RTA시 기판으로부터 확산되는 산소와 불순물을 최소화하여 PZT의 결정 생성에 영향을 미쳐 양호한 perovskite PZT 결정이 생성되었기 때문으로 사료된다.

3.2 PZT 박막의 전기적특성

Corning glass 기판과 ITO coated glass기판 위에 성장된 PZT 박막의 강유전특성을 분석하기 위하여 I-V, P-E, fatigue 특성을 조사하였다.

그림 5는 10 분 동안 열처리한 PZT 박막의 온도에 따른 I-V특성 그래프이다. 그림 5에 나타난 누설전류 특성의 모양은 명확하게 구분되는 2개의 영역으로 되어 있다. 저전압 영역에서는 그래프의 기울기가 약 1로써 이 부분에서는 누설전류와 인가 전압의 관계가 $J \propto V$ 의 ohmic 특성이 나타난다. 반면에 고전압 영역에서는 몇 개의 분리된 영역으로 되어 있는데, 이는 분리된 영역이 각각 다른 trapping level을 가지는 공간 전하에 의한 전류 제한이라고 사료된다.[7] 그리고 누설전류밀도(J)는 corning glass기판의 경우 3 V에서 $2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이었고, ITO coated glass기판에서는 $3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 이었다.

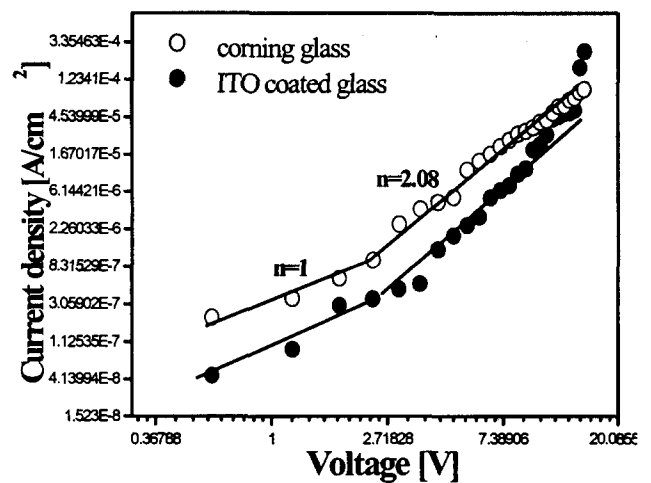


그림 5 PZT박막의 I-V특성 곡선

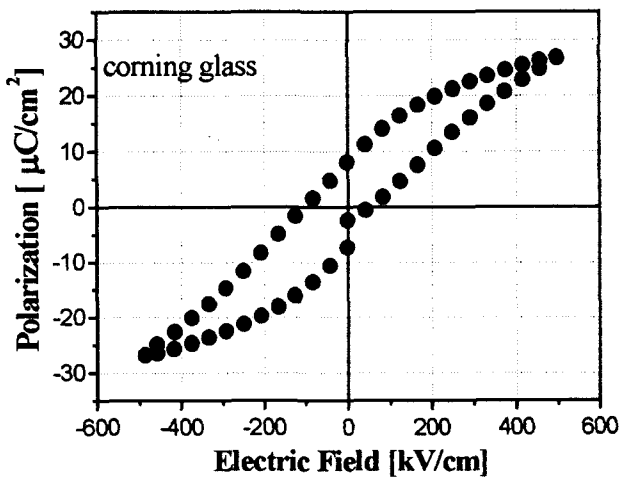
Fig. 5 Current-Voltage characteristics of PZT thin films

즉, ITO coated glass 기판에서 성장한 PZT 박막이 더 낮은 누설을 갖는데 이러한 이유는 여러 가지로 해석될 수 있다. 첫째, ITO coated glass 기판 위에 성장한 PZT 박막이 corning glass의 경우 보다 우수한 결정성을 가지므로 이로 인한 누설의 path가 더 적기 때문이다. 둘째, 유리기판의 경우 500 °C의 온도에서 유리에 포함되어 있는 여러 가지 불순물이 확산될 수 있으며 이는 계면에서 누설의 원인이 될 수 있다. 그런데 ITO 전극이 우수한 확산방지막의 역할을 했기 때문에 corning glass 기판에서 성장된 것 보다 적은 누설을 보인 것으로 사료된다.[8]

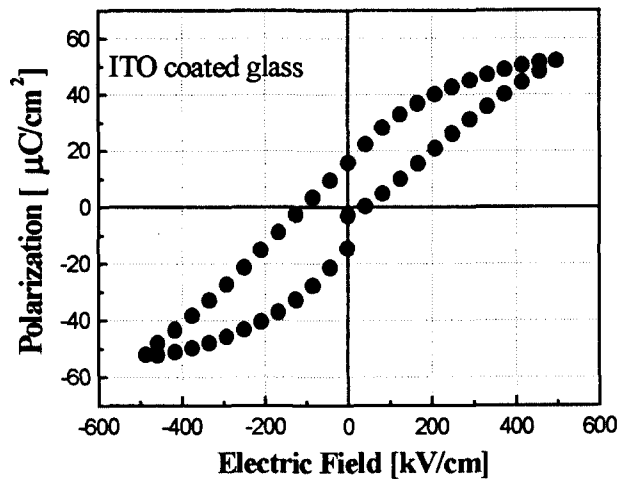
그림 6에 corning glass기판과 ITO coated glass기판에서 각각 650 °C에서 RTA한 Pd/PZT/Pt 캐패시터 구조의 P-E 이력곡선 특성을 나타내었다. 그림에 나타난 이력곡선은 모두

전형적인 강유전상이 나타났으며, corning glass기판의 경우, $E_c = 95 \text{ kV/cm}$, $P_r = 8.1 \mu\text{C/cm}^2$, $P_s = 26.7 \mu\text{C/cm}^2$ 이었고, Pt/ITO coated glass기판은 $E_c = 100 \text{ kV/cm}$, $P_r = 15.8 \mu\text{C/cm}^2$, $P_s = 52.2 \mu\text{C/cm}^2$ 이었다.

ITO coated glass기판에서의 강유전특성이 corning glass 기판에서 성장된 것 보다 양호하게 나타났다. 이는 앞의 XRD와 SEM의 결과와 일치하며, 각 기판에서의 자발분극(P_r), 포화분극(P_s), 항전계(E_c) 값을 표 2에 나타내었다. 기판에 따른 이러한 차이는 하부전극을 제외하고는 모두가 같은 구조이므로 하부전극의 차이가 그 원인이다. 즉, ITO가 산화물전극의 일반적인 특성인 산소원자에 대하여 확산장벽으로서의 역할을 하였기 때문에 계면에서 포획되는 산소공공이 감소되었기 때문이다.



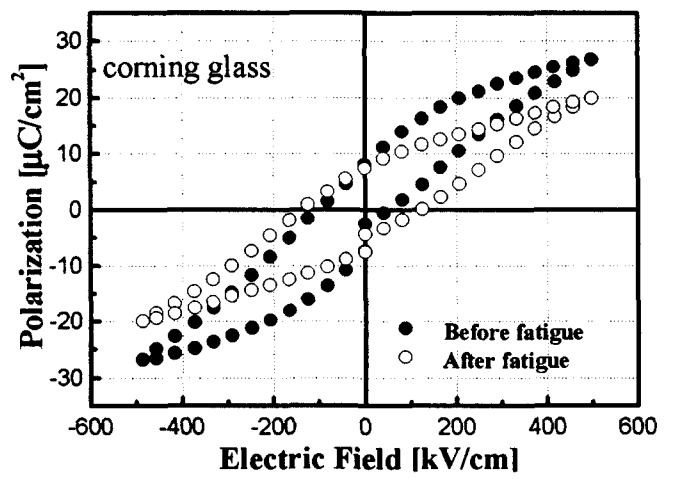
(a)



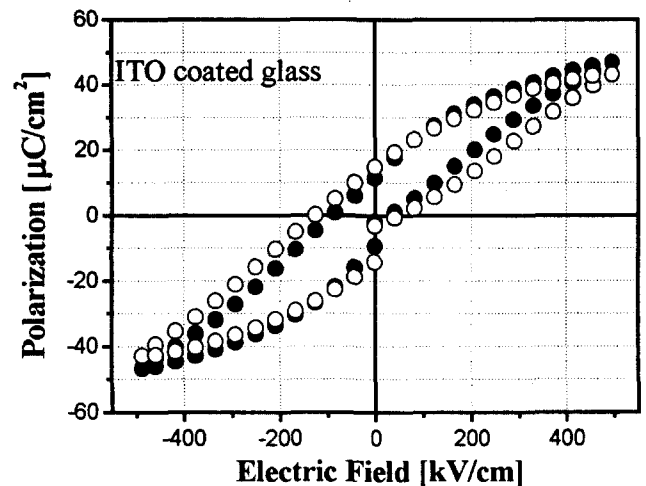
(b)

그림 6 650 °C 10 분 동안 열처리한 PZT박막의 P-E 이력 특성 (a) corning glass, (b) ITO coated glass

Fig. 6 Ferroelectric P-E hysteresis characteristics of PZT thin films annealed at 650 °C for 10 minutes, (a) corning glass, (b) ITO coated glass



(a)



(b)

그림 7 650 °C 10 분 동안 열처리한 PZT박막의 fatigue 특성 (a) corning glass, (b) ITO coated glass

Fig. 7 Fatigue characteristics of PZT thin films annealed at 650 °C for 10 minutes (a) corning glass, (b) ITO coated glass

한편 P-E 이력특성은 negative 쪽으로 다소 shift 됨을 알 수 있다. 이는 상하부 전극의 일함수 차이, 각각의 전극이 받은 열처리효과 등의 전극이 지배하는 경우와 대전된 전하, 불순물의 비대칭적인 분포에 기인한 PZT bulk가 지배하는 경우로 생각된다.[9,10]

그림 7에 corning glass와 ITO coated glass에서 성장된 PZT 박막을 각각 650 °C 에서 10 분 동안 열처리한 Pd/PZT/Pt 캐패시터의 fatigue 특성을 나타내었다. 이러한 fatigue의 원인은 domain wall의 pinning에 기인하고 이러한 domain wall pinning의 매카니즘은 electron charge trapping, oxygen vacancies에 의한 pinning, extended defect에 의한 pinning이 제안되고 있다.[11-13]

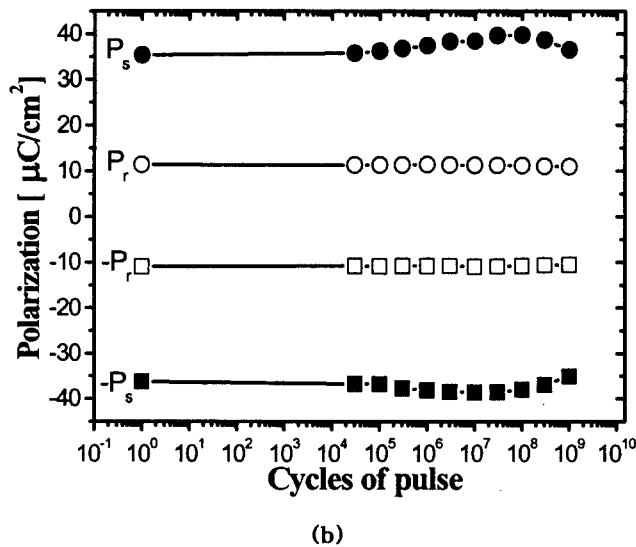
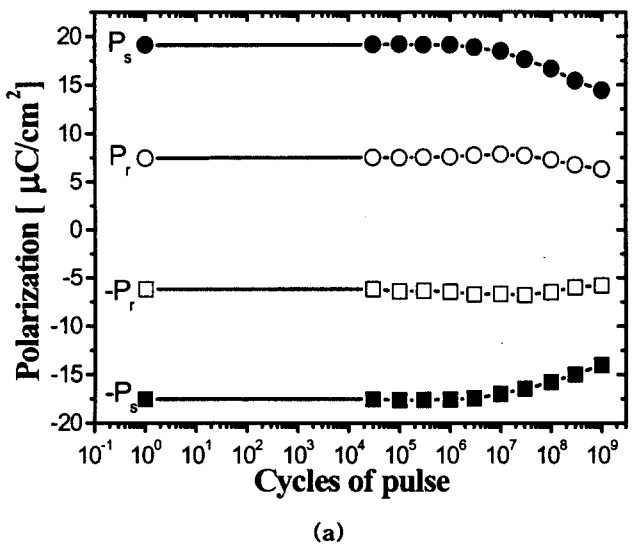


그림 8 650 °C 10분 동안 열처리한 PZT 박막의 fatigue cycle 변화 (a) corning glass, (b) ITO coated glass
Fig. 8 Fatigue cycles of PZT thin films annealed at 650 °C for 10 minutes (a) corning glass, (b) ITO coated glass substrates

그림 8에서 10⁹ 사이클동안 corning glass 기판을 사용하였을 경우 P_r이 약 25 % 감소하였고, ITO coated glass 기판에서는 약 10 %가 감소하는 fatigue 특성이 나타났다. 이러한 특성은 Pt/RuO₂ 구조의 금속/산화물 이중전극을 사용했을 경우 산화물 전극이 산소의 확산방지막으로 작용하여 장기간 기억소자 사용에 따른 P_s, P_r 감소나 E_c가 증가하는 fatigue 특성이 개선된다는 보고와 일치하고 있다.[14,15] 따라서 본 실험에서 제조된 PZT박막의 경우 oxygen vacancies에 기인한 pinning 현상이 fatigue의 주된 mechanism으로 생각되며, 고온성장시 유리에서 확산되는 불순물에 기인한 extended defect에 의한 pinning현상도 무시할 수 없는 원인으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 Pt/corning glass, Pt/ITO coated glass 기판 위에 RF-magnetron 스퍼터링법으로 300 °C의 기판온도에서 성장한 PZT 박막을 550 °C, 600 °C와 650 °C에서 각각 5 분, 10 분 동안 RTA를 이용하여 열처리 한 후, SEM, XRD로 PZT 박막의 구조적 특성을 분석하였으며, I-V특성, P-E특성, fatigue특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 550 °C에서 열처리한 PZT 박막의 경우 두 기판 모두 열처리시간에 관계없이 pyrochlore (222)면으로 성장되었고, 600 °C에서는 ITO coated glass 기판에서 10 분간 열처리시 pyrochlore (222)면과 perovskite (101)면이 혼재하였다. 650 °C에서 10 분간 열처리한 경우에는 perovskite 상만이 형성되었고, (101)면으로 결정성이 증가하였으며 (100)면으로도 성장되어 점차 다결정화 되었다.
- (2) ITO coated glass기판 위에 성장한 PZT 박막은 우수한 결정성을 가지고, ITO 전극이 우수한 확산방지막의 역할을 하여 corning glass 기판에서 성장된 PZT 박막 보다 양호한 누설전류 특성을 나타내었다.
- (3) P-E이력곡선에 의한 PZT 박막의 전기적특성은 corning glass기판의 경우, E_c= 95 kV/cm, P_r= 8.1 µC/cm², P_s= 26.7 µC/cm², J= 2×10⁻⁶ A/cm²이었고, Pt/ITO coated glass 기판은 E_c= 100 kV/cm, P_r= 15.8 µC/cm², P_s= 52.2 µC/cm², J= 3×10⁻⁷ A/cm² 이었다.
- (4) Corning glass기판의 fatigue 특성은 600 °C에서 10⁹ cycle 동안 P_r값이 약 25 % 정도 감소하였으며, ITO coated glass기판의 경우 10⁹ cycle 이후에는 약 10 %가 감소하였다. 이는 ITO가 산소 결합의 확산방지막으로 작용하였기 때문이다.

참고 문헌

[1] Carabao, J, Sudhama, C, Chikarmane, V, Lee, J, Tasch, A, Shepherd, W and Abt, N "Electrical and Reliability

Properties of PZT Thin-Films for ULSI DRAM Applications" IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control 38(6), pp. 690-703, 1991.

- [2] L. E. Sanchez et al, "Process Technology Developments For GaAs Ferroelectrics Nonvolatile Memory", Integrated Ferroelectrics, vol. 2, pp.231-241, 1992.
- [3] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", Science, 246, pp.1400. 1989.
- [4] B. Jaffe, et al., Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp.2. 1971.
- [5] S. B. Krupanichi, "Recent advances in the deposition of ferroelectric thin films", Proceedings of the 3rd International Symposium on Integrated Ferroelectrics, pp. 10-29, 1991.
- [6] 백동수, 김현권, 최형욱, 김준한, 박창엽, 신현용 "급속 열처리에 의한 PZT 강유전 박막의 제작", 대한전기학회 1993년도 하계학술대회 논문집 (B),1 pp.1106-1109, 1993.
- [7] J. F. Scott, MRS Conference (MRS Proc,243), 1991.
- [8] Viswanathan Kumar, Yutaka OHYA, Yasutaka Takahashi, "Sol-gel processing of ferroelectric PbTiO₃ and PZT thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 4477-4481, 1998.
- [9] Lee EG, Wouters DJ, Willems G, Maes HE, "Voltage shift and deformation in the hysteresis loop of PZT thin film by defects", Applied Physics Letters, Vol. 69 No. 9, pp. 1223, 1996.
- [10] R. Ramesh, Thin film ferroelectric materials and devices, pp. 221, 1997.
- [11] W. L. Warren et al., "Mechanism for the Suppression of The Switchable Polarization in PZT and BaTiO₃", Ferroelectric Thin Films IV, MRS, Vol. 361, pp.51, 1995.
- [12] G. Arlt, "Aging and fatigue in bulk ferroelectric ceramics." 4th ISIF Proc, pp. 632, 1992
- [13] J. F. Scott et al., J. Appl. Phys., Vol.68(11), pp.5783, 1990
- [14] 박 영, "메모리 소자응용을 위한 강유전체 PZT박막 캐패시터에 관한 연구", 성균관대학교 대학원 전기전자 컴퓨터공학과 석사학위논문, pp. 46-48, 1999.
- [15] Seung-Hyun Kim, J. G. Hong, S. K. Streiffer, Angus I. Kingon "The effect of RuO₂/Pt hybrid bottom electrode structure on the leakage and fatigue properties of chemical solution derived Pb(ZrxTi_{1-x})O₃ thin films", Journal of Mat. Res. Soc ,Vol.14 No.3, pp.1018-1025, 1999.

저 자 소 개



정 규 원 (鄭 圭 元)

1967년 7월 17일 생. 1993년 성균관대 공과대 전기공학과 졸업. 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 졸업(공학). 현재 한국전력공사 수원전력관리처 재직

Tel : 031-290-7163, Fax : 031-290-7159

E-mail : kwjeong@nature.skku.ac.kr



주 필 연 (朱 弼 淵)

1976년 11월 17일 생. 1999년 성균관대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기전자 및 컴퓨터공학부 석사과정

E-mail : zurcamp@ece.skku.ac.kr



박 영 (朴 暎)

1973년 11월 6일 생. 1992년 동신대 물리학과 졸업. 2000 성균관대 전기전자컴퓨터공학부 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정

E-mail : ypark@nature.skku.ac.kr



이 준 신 (李 準 信)

1982년 12월 7일 생. 1989년 성균관대 공과대 전기공학과 졸업. 1991년 뉴욕주립대 공과대 전기공학과 졸업(석사). 1994년 동 대학원 졸업(공학). 현재 성균관대 공과대 전기전자 및 컴퓨터공학부 부교수

Tel : 031-290-7139, Fax : 031-290-7179

E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr



송 준 태 (宋 竣 泰)

1952년 2월 15일 생. 1975년 연세대 전자공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 졸업(공학). 1985년~1986년 Rensselaer Polytechnic Institute

Post Doc. 1997년~1998년 University of Surrey 교환교수. 1981년~현재 성균관대 공과대 전기전자 및 컴퓨터공학부 교수

Tel : 031-290-7105, Fax : 031-290-7159

E-mail : jtsong@yurim.skku.ac.kr