

## 기판온도에 따른 PLZT 박막의 결정성과 전기적 특성

### Effects of Substrate Temperatures on the Crystallinity and Electrical Properties of PLZT Thin Films

이인석<sup>1</sup>, 윤지연<sup>1</sup>, 김상지<sup>1</sup>, 손영국<sup>1,a</sup>

(In-Seok Lee<sup>1</sup>, Ji-Eun Yoon<sup>1</sup>, Sang-Jih Kim<sup>1</sup>, and Young-Guk Son<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

PLZT thin films were deposited on platinized silicon (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) substrate by RF magnetron sputtering. A TiO<sub>2</sub> buffer layer was fabricated, prior to deposition of PLZT films. the layer was strongly affected the crystallographic orientation of the PLZT films. X-ray diffraction was performed on the films to study the crystallization of the films as various substrate temperatures (Ts). According to increasing Ts, preferred orientation of films was changed (110) plane to (111) plane. The ferroelectric, dielectric and electrical properties of the films were also investigated in detail as increased substrate temperatures. The PLZT films deposited at 400 °C showed good ferroelectric properties with the remnant polarization of 15.8 μC/cm<sup>2</sup> and leakage current of 5.4×10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>.

**Key Words** : Ferroelectrics, PLZT (Pb<sub>0.92</sub>La<sub>0.08</sub>)(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub>, Film, substrate temperature, FeRAM

#### 1. 서 론

PZT계 세라믹스에 Pb의 일부를 La으로 치환한 (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PLZT)는 Zr, Ti 조성비에 따라 유전특성이 바뀌게 되는데, 항전계가 크고 잔류분극이 작은 정방정 영역에서 항전계가 작고 잔류분극이 큰 능면체 영역으로 결정구조가 변화한다. 치환된 La의 작용으로 PZT보다 고유전율, 적은 누설전류 특성 및 양호한 피로 특성을 나타내며, SBT보다 낮은 결정화 온도를 필요로하는 장점을 갖고 있어 FRAM 전하저장 캐패시터로의 응용에 적합하다. FRAM (Ferroelectric Random Access Memory)은 SRAM (Static Random Access Memory)의 속도와 FLASH memory의 비휘발성을 동시에 나타내는 가장 이상적인 기억소자이다[1]. 현재 FRAM 기술은 PLZT, PZT, SBT, BLT 등의 강유전체와

Pt, 산화물전극 등을 기반으로 하고 있으며 cell design 쪽에서는 1T/1C, 2T/2C 두 가지 구조에 대한 연구가 이루어지고 있다. 2T/2C 메모리는 강유전체 박막 형성 및 전극형성에 많은 제약이 없으며, 256 kbit 이하의 메모리에 적합하고 이 경우 800 °C 정도의 공정온도까지 허용되는 장점이 있다. 반면 1T/1C 메모리의 경우 550 °C 미만의 공정온도가 요구되며, 강유전체 박막의 높은 균질성(uniformity) 및 안정성(stability)이 요구되나 단위 cell이 차지하는 면적이 적어 고집적에 보다 유리하다. 초기에는 1T/1C로 충분한 작동을 보장할 수 없어 2T/2C 구조로 개발하였으나 근래에는 공정기술의 발달로 1T/1C 구조의 FRAM 개발에 연구가 집중되고 있다. 강유전체박막 {PbTiO<sub>3</sub>[2], (Pb,La)TiO<sub>3</sub>[3], Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>[4], (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>[5]}은 sol-gel[6], MOCVD[7], 스퍼터링[8], laser ablation[9], ion-beam deposition[10] 등의 여러 가지 증착방법을 이용하여 널리 연구되고 있다. 그 중에서 본 연구의 증착방법인 RF-마그네트론 스퍼터링 프로세스는 여러 분야에서 연구되고 있다. 박막표면의 결함, 스퍼터링 공정동안 플라즈마의 안정하지 못함에 기인한 타겟 조성파와 박막 조성파의 차이 등이

1. 부산대학교 재료공학부

(부산시 금정구 장전동 산30)

a. Corresponding Author : ykson@pusan.ac.kr

접수일자 : 2008. 11. 24

1차 심사 : 2008. 12. 11

심사완료 : 2008. 12. 23

있음에도 불구하고 RF-마그네트론 스퍼터링 프로세스는 낮은 공정 온도조건, CMOS와 같은 일반적인 반도체 제조공정에서의 적용 가능성, 박막의 화학양론적, 그리고 증착변수의 적절한 제어 등으로 인해 널리 이용되고 있다. PLZT 박막은 기판온도, 가스유량, 압력 등의 공정 변수에 따라 유전율, 누설전류 등의 특성이 민감하게 변하기 때문에 우수한 기억 소자 특성을 가지는 FRAM 소자를 제조하기 위해서는 PLZT 박막의 특성 변화 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 RF-마그네트론 스퍼터링 방법으로 비휘발성 메모리소자용 PLZT 박막을 형성할 때 기판온도가 PLZT 박막의 결정성과 미세구조 특성, 전기적 특성 및 강유전 특성에 미치는 영향에 관하여 연구하여 최적의 열처리 조건을 확립하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편준비

본 실험에서 (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 박막을 입히기 위한 방법으로 RF-마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하였으며, 실험에 사용하기 위한 기판으로는 p-type(111) Si기판을 준비하였다. 기판은 1.5×1.5 cm<sup>2</sup> 크기로 절단하여 표면의 먼지나 불순물 등을 제거하기 위해 에탄올, 아세톤 등 유기용매로 초음파 세척기를 사용하여 교대로 세척한 후 탈이온수로 철저히 행구고 고순도 질소를 사용하여 물기를 불어 낸 후 건조 사용하였다. 실리콘 공정시에 PLZT/Pt/SiO<sub>2</sub>/Si구조로 했을 때 후속열처리 시 발생하는 백금과 실리콘과의 반응을 막고, 그들간의 접착력을 높이기 위해 그 사이에 확산방지막으로 Ti를 삽입한 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si구조로 하기 위해 DC-마그네트론 스퍼터링 방식으로 Ti을 300 Å, Pt 1500 Å 을 실리콘 위에 증착하였다. 그리고 PLZT를 증착하기 전에 Pt와 PLZT 계면사이의 상호확산 제어, 결정성을 향상시키기 위해 완충층으로 TiO<sub>2</sub>를 증착하였다. 이렇게 준비된 TiO<sub>2</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 RF-마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 8/65/35(La/Zr/Ti)조성의 세라믹 타겟으로 PLZT 박막을 4000 Å 정도로 일정하게 증착하였다. 이때 증착조건은 RF power를 120 W로 하고 기판과 타겟과의 거리는 4 cm, 가스분압 비(Ar : O<sub>2</sub>)는 9 : 1로 고정하였으며, 증착변수로는 기판온도를 Room Temperature(이하 RT), 300 °C, 400 °C, 500 °C의 조건에서 증착하여 기판온도에 따른 결정구조와 전기적, 강유전 특성의 변화를 관찰하였다.

초기 진공은 diffusion oil pump를 이용하여 1.5×10<sup>-5</sup> Torr이하로 낮추고 chamber내에 Ar gas와 O<sub>2</sub> gas를 주입한 뒤 3×10<sup>-3</sup> Torr압력에서 sputtering 하였고 타겟 표면의 불순물을 제거하고 스퍼터링 압력을 안정화시키기 위해 pre-sputtering을 20분씩 실시하였다. 증착된 PLZT 박막은 결정화시키기 위해 급속열처리법 (rapid thermal annealing: RTA, Sinku Riko, TER-2000RH)을 사용하여 700 °C에서 후열처리하였다.

표 1. PLZT(8/65/35)박막의 스퍼터링 조건.

Table 1. Summary of sputtering conditions for (Pb<sub>0.92</sub>La<sub>0.08</sub>)(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films.

Sputtering variables	Deposition conditions
Substrate	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
Target	(Pb <sub>0.92</sub> La <sub>0.08</sub> )(Zr <sub>0.65</sub> Ti <sub>0.35</sub> )TiO <sub>3</sub>
Substrate temperature	RT, 300 °C, 400 °C and 500 °C
RF power	120 W
Target-substrate distance	40 mm
Base pressure	4×10 <sup>-5</sup> Torr
Working Pressure	3×10 <sup>-3</sup> Torr
Working gas	Ar(9) : O <sub>2</sub> (1)

### 2.2 측정

박막의 두께는 박막두께 측정기 (α-step, dectak3)으로 측정하였고, 결정성을 관찰하기 위해 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/Max 2200) 분석을 실시하였으며, 박막의 미세구조는 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4300)으로 분석하였다. 전기적 특성과 강유전 특성을 알아보기 위해 상부전극을 Pt로 반지름이 0.2 mm인 도트 패턴 마스크를 이용하여 약 1500 Å 두께로 증착하였다. 전류-전압 특성과 분극 이력곡선은 Ferroelectric Tester (Radiant Technologies, Precision LC)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기판온도에 따른 PLZT 박막의 상변화

그림 1은 기판온도 RT, 300 °C, 400 °C 및 500 °C에서 증착된 PLZT 박막의 X-선 회절곡선이다. (a)에서 (d)까지 비교해서 보면 증착 시 기판온도가 결정성과 결정 방위에 큰 영향을 준다는 것을

알 수 있다. 기판온도가 증가함에 따라 PLZT 박막의 우선배향성은 (110)방향에서 (111)방향으로 변하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 기판표면에서의 원자의 운동도 다르기 때문에 방향성의 변화가 생겼다고 생각할 수 있다. 즉, 저온에서는 스퍼터된 입자들 (adatoms)이 기판 위에 흡착되었을 경우 충분한 이동도를 지니지 못하기 때문에 무질서하게 성장하여 산란계수가 가장 큰 면인 (110)면의 강도가 크게 나타나지만, 고온에서는 PLZT 박막의 격자 상수가 Pt박막의 격자 상수와 잘 일치하기 때문에 (111)방향으로의 핵이 많이 생성될 뿐만 아니라, 기판에 흡착된 입자들이 이동도가 충분하여 표면 에너지가 가장 작은 (111)면을 형성하기 위하여 안정한 자리로 증착되기 때문이다 [11]. 또한 이런 우선배향성은 Pt 하부전극의 영향에 의한 것으로 생각 할 수 있다. Pt 하부전극은 (111)방향으로 강하게 성장되었으므로 PLZT 박막의 성장도 하부전극에 많은 영향을 받았다고 생각할 수 있으며, 그 배향성은 기판온도가 높을수록 큰 영향을 받는다고 알려져 있다[18].

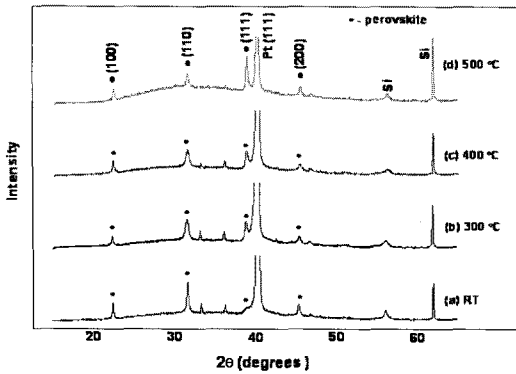


그림 1. 기판온도에 따른 PLZT 박막의 XRD 회절모양 (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

Fig. 1. XRD pattern of the PLZT films deposited at substrate temperatures (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

### 3.2 미세구조

그림 2는 기판온도별로 증착된 박막의 표면을 주사전자현미경으로 찍은 것으로, (a)에서(d)까지 모두 3만배의 배율로 관찰하였다. (a)는 PLZT 박막을 실온에서 증착한 후, 후열처리만 700 °C로 하

였으며, (b), (c), (d)는 각각 300, 400, 500 °C의 기판온도에서 증착한 후, 700 °C에서 후열처리 하였다. (a)는 증착온도의 불충분으로 인해 결정립이 명확하게 보이지 않지만, (b), (c)에서 알 수 있듯이 기판온도를 점차 증가시킬수록 균일한 크기의 결정립과 치밀화된 박막의 표면을 관찰 할 수 있었다. 그러나 (d)에서는 결정립의 거대성장을 보이게 되며, 박막의 치밀성에도 많은 저하를 보인다. 이는 기판온도를 400 °C보다 증가할수록 Pb의 휘발성과 기판내의 산화막층 형성으로 인한 박막 내부로의 산소의 확산 등이 박막의 치밀화의 저해 요소로서 작용하는 것으로 생각된다[14]. 또한 이러한 요소는 박막의 질을 현저히 저하시킴으로 누설전류밀도에도 적지 않은 영향을 미칠 것으로 예상된다.

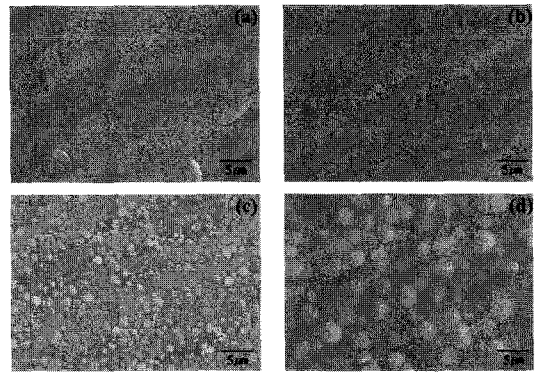


그림 2. 기판온도에 따른 PLZT 박막의 SEM 미세구조 변화 (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

Fig. 2. SEM micrographs of the PLZT films deposited at substrate temperatures (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

### 3.3 I-V특성

그림 3은 증착된 PLZT 박막의 기판온도에 따른 전압-전류 특성 곡선이다. 누설전류 특성은 일반적인 CMOS 구조에서 기본적으로  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 이하로 낮추어야 하므로 성장된 박막이 이에 적합한지를 확인하였다. 기판온도가 실온, 300 °C, 400 °C로 점차 증가했을 때, 박막의 누설전류는 각각  $1.7 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>,  $2.8 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>,  $5.4 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>로 낮아지며 안정된 특성을 나타내었다. 이러한 전압-전류 특성은 그림 2의 SEM 표면 형상사진으로 설명할 수 있

다. 일반적으로 누설전류는 박막과 전극사이의 계면에 민감하므로 박질의 상태는 누설전류에 큰 영향을 미친다. 따라서 기판온도가 400 °C일 때 가장 치밀화된 박막의 상태로써 누설전류 특성 또한 가장 안정하였으며, 기판온도가 증가하여 500 °C에서는 결정립이 조대화되어 성장되기 때문에 결정립 계면에는 높은 전장이 인가되어 누설전류는 다시 커지는 경향을 보였다.

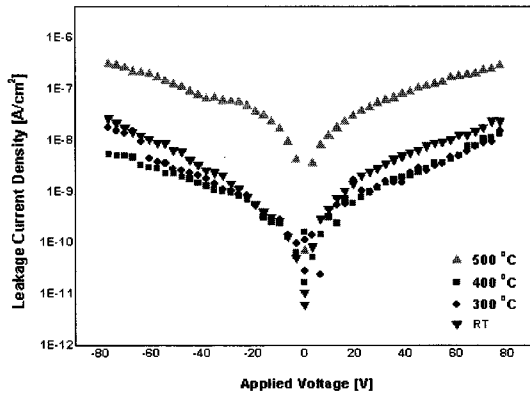


그림 3. 기판온도에 따른 PLZT 박막의 누설전류 밀도 (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

Fig. 3. I-V curves of the PLZT films deposited at substrate temperatures (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

### 3.4 강유전 특성

그림 4는 다양한 기판온도에서 증착한 PLZT 박막의 P-E 이력곡선이다. (a)에서 (d)까지 모두 10V의 동일한 전압 하에서 측정하였으며, 잔류분극 (Pr) 값은 각각 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 15  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  으로 기판온도 400 °C에서 증착한 (c)가 가장 우수한 것을 알 수 있다. 이것은 X-선 회절곡선과 SEM사진에서 보면 알 수 있듯이, 기판온도 500 °C에서의 X-선 회절곡선을 보면 PLZT (110)의 피크 강도가 많이 감소하였으며, SEM 표면 사진을 보면 400 °C에서 가장 균일한 크기의 결정립과 결정립들끼리의 조밀한 미세구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 그리고 그림 4의 P-E 이력곡선이 대칭이 아닌 비대칭을 이루고 있는데, 그 이유는 상부전극과 하부전극의 다른 증착조건 때문이라고 할 수 있다. 두 전극은 모두 같은 Pt 타겟을 사용하였으나, 하부전극의 경우에는 PLZT 박막의 성장

을 위해 충분히 결정화되어야 하기 때문에 300 °C의 증착온도를 가하였으며, 상부전극은 PLZT 박막으로부터 Pb의 손실을 막기 위해 실온에서 증착을 하였다.

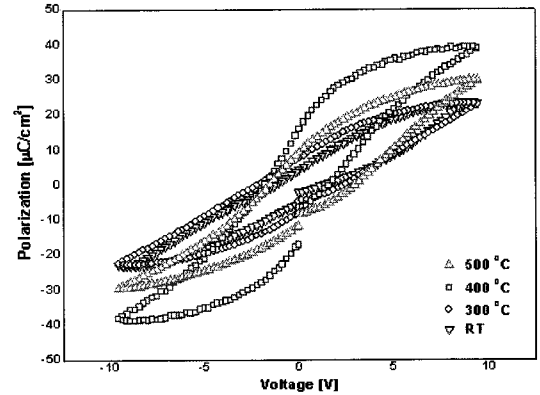


그림 4. 기판온도에 따른 PLZT 박막의 분극특성 (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

Fig. 4. P-V curves of the PLZT films deposited at substrate temperatures (a) RT (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C.

## 4. 결론

FRAM 전하저장 캐패시터용 PLZT 박막을 RF-마그네트론 스퍼터링 방법으로 제조할 때 기판온도가 PLZT 박막의 결정성과 강유전 특성, 전기적 특성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. X-선 회절분석 결과 본 실험에서 기판온도의 변화는 전체적인 회절피크에서 (110)과 (111)방향에 크게 영향을 주었다. 기판온도가 증가할수록 PLZT 박막의 격자상수와 Pt의 격자상수와 잘 일치하기 때문에 (111)방향으로의 핵이 많이 생성될 뿐만 아니라, 기판에 흡착된 입자들이 이동도가 충분하여 표면에 에너지가 가장 작은 (111)면을 형성하기 위하여 안정한 자리로 증착되었다. 기판온도 400 °C에서는 (110)과 (111)방향의 회절 피크가 비슷한 크기를 보이다가 500 °C로 증가하면 (111)방향이 우선배향되며 (110)방향의 피크는 감소하는 경향을 보였다. 박막의 미세구조, 전기적 특성, 강유전 특성 모두 기판온도 400 °C에서 가장 우수하게 나타났으며, 이 때의 누설전류밀도와 잔류분극 값 ( $P_r$ )은 각각  $5.4 \times 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ 와  $15.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이었다. 그러나 기판온

도 500 °C에서는 누설전류밀도가  $3.09 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>로 증가하였고, 잔류분극 값 ( $P_r$ )은 9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 감소하였다.

### 참고 문헌

- [1] R. Ramesh, S. Aggarwal, and O. Auciello, "Science and technology of ferroelectric film and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories", *Materials Science and Engineering*, Vol. 32, p. 191, 2001.
- [2] Y. Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han, and Y. Zheng, "First-principles study of elastic properties in perovskite  $\text{PbTiO}_3$ ", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 472, p. 269, 2008.
- [3] N. Nobuaki, T. Takayaki, and I. Kenji, "Preparation and properties of  $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$  pyroelectric thin films by RF-magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, p. 4065, 1993.
- [4] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, "Influence of sputtering and annealing conditions on the structure and ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 5511, 2001.
- [5] H. Shigeki, A. Takayuki, H. Masaya, N. Hiroshi, K. Ichizo, and O. Masaru, "Effect of substrate temperature on electrical characteristics of  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ultrathin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 5086, 1995.
- [6] C.-Y. Kang, N.-W. Jang, D.-S. Paik, H.-W. Choi, and C.-Y. Park, "Electrical and optical characteristics of X/65/35 ( $X=6\sim 11$ ) PLZT thin films prepared by sol-gel method", *J. of KIEEME*(in Korean), Vol. 11, p. 237, 1998.
- [7] M. Shimizu, H. Fujisawa, and T. Shiosaki, "MOCVD of ferroelectric PLZT thin films and properties", *Microelectronic Engineering*, Vol. 29, p. 173, 1995.
- [8] T. Katsuhiko, H. Yasuyuki, Y. Kiyoyuki, N. Taichi, and H. Yoshihiro, "Substrate and orientation influence on electrical properties of sputtered La-doped PZT thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 15, p. 1381, 1976.
- [9] A. Purice, G. Dinescu, N. Scarisoreanu, P. Verardi, F. Craciun, C. Galassi, and M. Dinescu, "Ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, p. 2937, 2006.
- [10] S. Takechi, T. Miyachi, M. Fujii, N. Hasebe, K. Mori, H. Shibata, T. Murakami, Y. Uchihori, and N. Okada, "Characteristics of piezoelectric lead zirconate titanate fourteen-layered detector bombarded with high-energy xenon beam", *Sensors and Actuators A*, Vol. 147, p. 365, 2008.
- [11] G. Leclerc, B. Domenge's, G. Poullain, and R. Bouregba, "Elaboration of (111)-oriented La-doped PZT thin films on platinized silicon substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 253, p. 1143, 2006.
- [12] S. Kandasamy, M. K. Ghantasala, A. Holland, Y. X. Li, V. Bliiznyuk, W. Wlodarski, and A. Mitchell, "Heat treatment effects on the formation of lanthanum-modified lead zirconate titanate thin films", *Materials Letters*, Vol. 62, p. 370, 2008.
- [13] M. J. M. Gomes, E. de Matos Gomes, P. L. Q. Mantas, and J. L. Baptista, "Growth and characterization of PLZT films", *Applied Surface Science*, Vol. 96-98, p. 779, 1996.
- [14] J.-S. Shin, S.-S. Chun, and W.-J. Lee, "The effects of substrate temperature and lead precursor flow rate on the fabrication of  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 2200, 1997.
- [15] R. Singh, T. C. Goel, and S. Chandra, "Effect of post-deposition annealing on phase formation and properties of RF magnetron sputtered PLZT thin films", *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, p. 384, 2008.
- [16] N. Kunihiro and F. Masahiko, "Composition dependence of electrooptic effects in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, p. 4292, 1993.

- [17] S. Koukou, O. Akira, T. Noriaki, I. Michio, N. Kyuzo, O. Takanori, S. Katsumi, K. Akira, and T. Hideshi, "Preparation of  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$  ferroelectric films by RF sputtering on large substrate", Jpn. J. Appl., Vol. 35, p. 4967, 1996.
- [18] H. Linxiang, Y. Jun, Y. Weiming, L. Jia, Y. Bin, and W. Yunbo, "Fabrication and properties of PLT/PLZT/PLT structures obtained by RF magnetron sputtering", Solid State Communications, Vol. 142, p. 472, 2007.