

PLD에 의해 제조된 PZT 박막의 미세구조가 강유전 특성에 미치는 영향

Effects of microstructures on ferroelectric properties of PZT thin films prepared by PLD

백동수*, 김민철*, 신현용**, 박용욱*, 윤석진*, 김현재*
(D. S. PAIK*, M. C. KIM*, H. Y. SHIN**, Y. W. PARK*, S. J. YOON*, and H. J. KIM*)

Abstract

Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films were fabricated by pulsed laser deposition, mainly varying process conditions such as substrate temperature, oxygen pressure, and laser energy. PZT films annealed at more than 600°C were crystallized into pure perovskite phases regardless of deposition temperatures. Lower deposition temperature of 400°C accompanied with post-annealing at 650°C resulted in denser microstructures with extremely small grains compared to those of thin films annealed at higher deposition temperatures. Hysteresis curves of thin films with small grains exhibited good squareness and low leakage characteristics.

Key Words : Pulsed Laser Deposition, PZT thin films, X선 회절분석, Microstructure, Hysteresis curve

1. 서 론

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 박막은 FRAM (Ferroelectric Random Access Memory), 고집적 DRAM (Dynamic Random Access Memory)용 capacitor, 적외선 센서, 그리고 최근에 각광 받고 있는 MEMS 소자 등에 폭넓게 사용될 수 있는 가능성을 가지고 있다.

이러한 PZT 박막 제조 방법에는 MBE (Molecular Beam Epitaxy) [1], MOD (Metal Organic Decomposition) [2], CVD (Chemical Vapor Deposition) [3], Sputtering [4], Sol-Gel [5], PLD

(Pulsed Laser Deposition) [6-8] 등이 있으며, 응용 분야와 목적에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어야 한다.

특히, 최근에 주목을 받게 된 PLD는 순수한 단일 원소 물질에서부터 복잡한 다성분계 물질에 이르기까지 재현성이 있고, 화학양론적 조성의 제어가 쉬우며 비교적 간단한 공정기법으로 성막을 제어할 수 있는 장점으로 인하여 많은 연구가 이루어지고 있음에도 불구하고, 여전히 증착조건에 따른 박막의 성장 메카니즘의 명확한 규명이 이루어지지 않고 있다. PLD법의 특징은 산소압에 의해 용제되어 나오는 타겟물질의 방사를 제어하며, 동시에 성장시키고자 하는 산화물 박막의 화학양론적 산소량을 제어할 수 있는 증착법이기 때문에 산소의 분압과 증착시 기판의 온도가 박막의 미세구조 및 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 또한, in-situ 방법과 후열처리에 따른 박막의 구조적, 전기적 특성의 변화도 PLD법에 의한 박막의 특성을 고찰하는 중요한 변수로써 이에 따른 연구가 선행되어야 하겠다.

본 연구에서는 증착온도와 후열처리 등의 변화에 따라 PLD법에 의해 증착된 강유전 PZT

($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) 박막의 결정화 조건, 미세구조 및 강유전 특성의 변화를 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 2시간 동안이었다. PZT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(1200 Å)/Ti(500 Å)/ SiO_2 (1 μm)/Si을 사용하였다.

그림 1은 본 실험에 사용한 PLD 시스템의 구조를 나타내었다. 레이저는 KrF 가스를 이용한 248 nm 단파장을 가진 Lambda Physik의 complex 102였다. 레이저빔은 렌즈를 통해 target 표면에 집광시켜 target을 용제시켰다. 레이저빔에 의해 target이 용제되는 과정에서 발생하는 plume속에 형성되어 있는 target 성분들이 기판에 증착되어 기판온도에 따라 결정의 성장변화를 보기 위해서, 기판을 400°C, 550°C, 600°C로 가열하였다. 1.0×10^{-6} Torr의 진공에서 Pb의 휘발 억제와 화학량론적 조성을 유지하기 위해서 산소압을 330 mTorr로 공급하였다. 사용된 레이저 에너지는 110-200 mJ의 범위였으며, 5Hz의 진동수로 30분간 증착하였다. Target 표면의 균일한 용제를 위하여 반지름(r)과 각도(θ)의 2차원 회전을 시켰고, 기판과의 거리는 3.8-6 cm로 범위였다. 열처리 조건은 증착직후 30분간 챔버내에서 증착시와 동일한 온도에서 산소압을 1 Torr로 유지시키며 열처리하는 In-situ 공정과 증착후 대기압의 전기로에서 30분간 열처리하는 후열처리 등의 두가지 공정을 사용하였다.

증착된 PZT 박막은 XRD 측정을 통하여 구조적 특성을 분석하였으며, SEM을 이용하여 박막의 표면 및 단면을 관찰하였다. PZT 박막의 히스테리시스 특성 변화는 RT66A를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

증착온도 및 열처리 조건에 따른 PZT 박막의 X선 회절분석 결과는 그림 2와 같다. 이때 증착조건은 110 mJ의 에너지와 330 mTorr의 산소압, 그리고 target과 기판과의 거리는 4 cm였다. 열처리조건에 관계없이 600°C 이상에서는 PZT 박막이 페로브스카이트 구조로 결정화를 이루었다. 우선배향성과 Kumar[7] 등이 발표한 것과 같이 산소압에 따른 pyrochlore 상의 형성은 관찰되지 않았다.

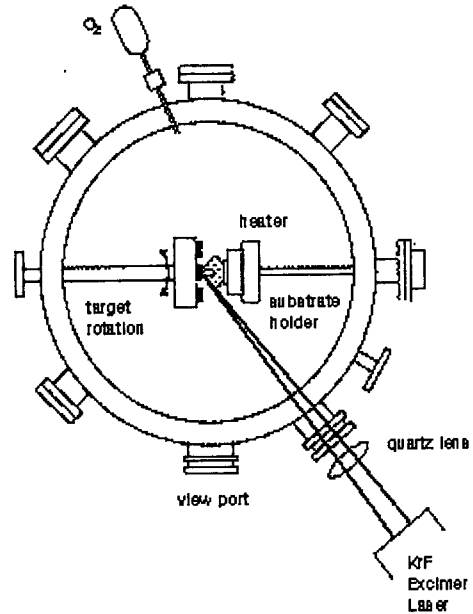


그림 1 PLD 장치의 구조

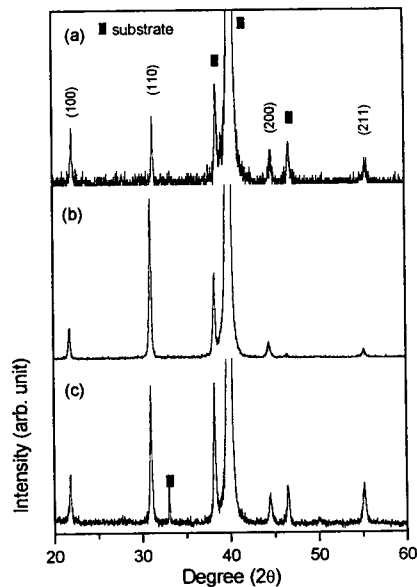


그림 2 증착과 열처리 온도에 따른 PZT 박막의 X선 회절모양

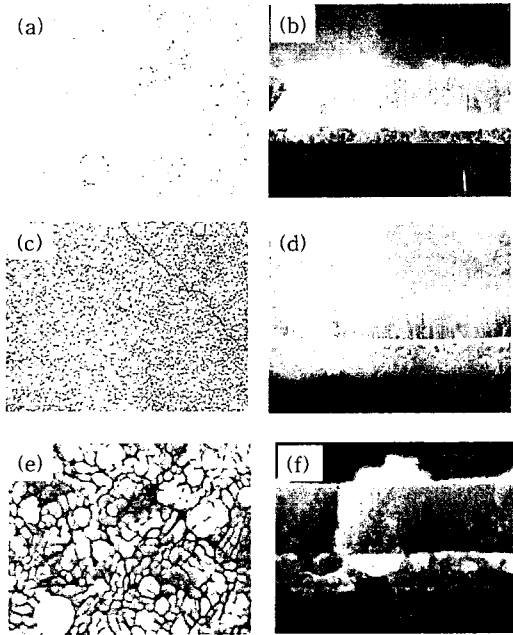


그림 3 제조조건 변화에 따른 PZT 박막의 표면 및 단면의 미세구조

그림 3은 각기 다른 조건하에 제조된 PZT 박막의 미세구조를 관찰한 표면과 단면의 SEM 사진이다. 그림 3 (a)와 (b)의 제조조건은 110 mJ, 330 mTorr, 3.8 cm의 거리에서 기판의 온도가 400°C 일 때 증착한 후, 650°C에서 30분간 전기로에서 열처리된 시편의 미세구조이다. 그레인 크기는 50 nm로 최근 PLD법에 의해 증착된 PZT 박막 미세구조에서는 보고된 바 없는 모양이 관찰되었다. 그림 3 (c)와 (d)는 위에서 언급된 조건과 동일하나 레이저의 에너지가 200 mJ이었다. 따라서 plume을 기판에 집속시키기 위하여 기판과 target 사이의 거리가 5.2 cm로 증가하였으며, 산소압은 100 mTorr로 감소시켰다. 그레인 크기는 레이저 파워에 따라 변함이 없었으나 단면의 구조는 크게 변화하였음을 알 수 있었다. 주목할 만한 것은 기둥형태의 그레인 성장으로 박막의 수직방향에 대해 하나의 그레인이 하나의 cell을 형성한 형태로 성장하였다. 그 이유가 레이저 에너지의 증가와 산소압의 감소에 의한 어떤 메커니즘에 의한 것인지는 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 그림 3의 (e)와 (f)는 그림 3 (a)에 나타난 박막과 동일 조건이나, 증착시 온도가 550°C로 증가되었다. 단면구조의 변화는 관찰되지 않았으나 표면의 그레인은 약 150~200 nm 정도까지 크게

성장함에 따라 표면의 roughness도 증가하였다. 이상의 결과로부터 증착시 기판의 온도가 그레인 성장에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 그 외 산소압과 레이저의 에너지 등도 미세구조의 형태에 영향을 주기 때문에 최종 응용분야에 맞는 제조조건 확립이 중요하다 하겠다. 또한 모든 박막의 단면으로부터 600°C의 annealing 온도에서는 기판과 박막사이의 반응이 확인되지는 않았으나, 표면 분석 장비에 의한 보다 정밀한 분석이 차후 필요할 것으로 생각된다.

제조조건에 따른 PZT 박막의 히스테리시스 곡선은 그림 4에 나타나 있다. 공통된 제조조건은 레이저 에너지 110 mJ, 산소압 300 mTorr, 기판과 target 사이의 거리 4 cm 였으며 증착시 기판온도와 후열처리 온도가 변화되었다. 그림 4 (a)는 400°C에서 증착된 후, 650°C에서 30 분간 열처리된 박막으로 잔류분극이 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 측정된 시편 가운데 가장 낮은 값이었으나 squareness는 가장 우수하게 나타났다. 곡선에 나타난 바와 같이 분극포화 전계가 가장 낮으며 포화된 정도로 보아 누설전류의 크기 및 유전손실이 그림 5의 (b)와 (c)에 나타난 박막에 비해 우수할 것으로 생각된다. 그림 5 (b)와 (c)는 각각 650과 580°C에서 후열처리 및 in-situ 열처리된 박막의 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다. 잔류분극 및 항전계가 증가하였고 누설전류가 크게 측정 된 것으로 보아 낮은 온도에서 증착 후 PZT의 결정화에 필요로 되는 온도에서 후

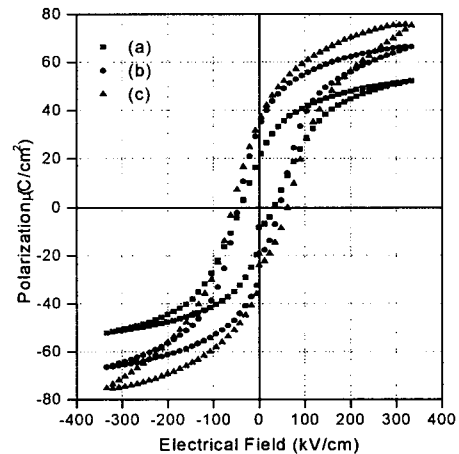


그림 4 제조조건에 따른 PZT 박막의 히스테리시스 곡선의 변화

열처리 하는 것이 보다 우수한 전기적 특성을 나타내기 위한 조건으로 판단된다. 이 결과는 앞서 언급된 미세 구조의 결과와도 상응하는 것으로 분석할 수 있다. 비록 낮은 온도에서 증착된 박막일수록 그레인의 크기가 감소하여 분극치가 감소하고 clamping 효과에 의해 도메인 스위칭 전압이 증가하게 되지만, 반대로 적은 그레인으로 인하여 박막의 밀도가 증가하게 됨에 상대적으로 defect가 감소하게 되어 누설전류가 감소되고 보다 우수한 전기적 특성을 가지게 됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 PLD에 의해 제조된 PZT 박막의 구조적, 전기적 특성은 제조조건에 의해 크게 변화되는데, 각 조건은 서로 의존성이 강하여 동시에 여러 조건이 변화되어야 하는 제조상의 난점이 많이 포함되어 있다. 따라서, 효과적인 제조공정의 제어와 이에 관련된 박막의 특성 변화에 관한 연구가 지속적으로 이루어져야 하겠다.

References

- [1] K. Yoshino, T. Shimizu, K. Maeda, T. Ikari, A. Fukuyama, P. J. Fons, A. Yamada and S. Niki, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 50, Issue 1-4, January 1998, pp 127-132.
- [2] Cheng-Hsiung Lin, Wen-Dung Hsu I-Nan Lin, *Applied Surface Science*, Volume 142, Issue 1-4, April 1999, pp 418-421.
- [3] S. T. Kim, J. W. Kim, S. W. Jung, J. S. Shin, W. J. Lee and S. T. Ahn, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 45, Issue 2, August 1996, pp 155-158.
- [4] L. H. Chang and W. A. Anderson, *Thin Solid Films*, Volume 303, Issue 1-2, 15 July 1997, pp. 94-100.
- [5] Shannigrahi, S.R.; Choudhary, R.N.P.; Acharya, H.N., *Journal of Materials Science Letters*, Volume 18, Issue 5, 1 March 1999, pp. 345-348.
- [6] Jyrki Lappalainen, Johannes Frantti and Vilho Lantto, *Applied Surface Science*, Volume 142, Issue 1-4, April 1999, pp 407-412.
- [7] Ashok Kumar, M. R. Alam. A. Mangiaracina, and M. Shamsuzzoha, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 26 (11), 1997, pp 1331-1334.
- [8] A. Husmann, D. A. Wesner, J. Schmidt, T. Klotzbucher, M. Mergers, and E. W. Kreutz, *Surface and Coatings Technology* 97, 1999, pp 420-425.