한국전기전자재료학회
'00 영호남 학술대회논문집

Seed Layer를 통한 PZT 박막의 결정립 크기 조절

Control of Grain Size of PZT Thin Film through Seed Layers

김태호, 김지영, 이인섭*
Taeho Kim, Jiyoung Kim and Insup Lee*
국민대학교 금속재료공학과
*동의대학교 신소재공학과

Abstract

In order to study effects of interface layers between PZT films and electrodes for MFM(Metal-Ferroelectric-Metal) structure capacitors, we have fabricated the capacitors with the Pt/PZT/interface-layer/Pt/TiO_2/SiO_2/Si structure. PT($PbTiO_3$) interface layers were formed by sol-gel deposition and PbO, ZrO_2 and TiO_2 thin layers were deposited by reactive sputtering. TiO_2 interface layers result in the finest grains of PZT films compared to PbO_2 and ZrO_2 layers. On the other hand, PT interface layers result in improved morphology of PZT films and do not significantly change ferroelectric properties. It is also observed that seed layers at the middle and top of PZT films do not give significant effects on grain size but the PT seed layer at the interface between the bottom electrode and the PZT films results in the small grain size.

1. 서론

PZT($Pb(Zr,Ti)O_3$), BST($(Ba,Sr)TiO_3$)등 강유전체 물질들은 높은 유전율로 인해 휘발성 기억소자인 DRAM 캐퍼시터용 유전체로서 사용하려는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.[1] 기억소자용으로의 강유전체 박막의 응용은 DRAM(Daynamic Random Access Memory)에만 국한된 것이 아니라, 강유전체 고유의 강유전 특성을 활용한 비휘발성 FeRAM(Ferroelectric Random Access Memony) 분야에서도 널리 연구되고 있다. FeRAM은 DRAM에 상응하는 빠른 정보처리 속도와 더불어, 전원 공급이 차단되었을 때에도 계속 정보를 유지할 수 있는 비휘발성 특징과 더불어 저전압, 저전력 구동의 장점을 갖는 차세대 기억 소자로 활용될 것이 예상된다.[2]

강유전체 물질중의 하나인 PZT는 결정화 시에 rossette 형태의 조대한 결정립을 형성하는 경우가 있다. 이와 같은 조대한 결정의 결정립계에는 산소 공공이나 결함 등이 집중되어 결정립계의 존재로 인한 소자간의 불균일성을 유발한다[3]. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로서 PZT 박막을 하부전극 위에서 epitaxial 성장을 시키거나, 결정립을 미세하게 하여야 할 필요가 있다. 그러나 PZT 박막을 epitaxial로 성장시키기에는 결정구조와 공정측면에서 많은 어려움이 있다. 반면에 결정립을 미세하게 할 경우에는 결정립계의 면적은 크게 증가하지만, 상대적으로 결정립계에서의 산소 공공과 결함의 농도가 감소하여 전체적인 소자의 불균일 특성을 해결할 수 있다. 결정립 크기를 미세화하는 방법으로는 Ti/Zr의 조성비율에서 Ti의 비율을 높이는 방법[4]과 열적구배를 이용하여 PZT의 결정을 단결정 또는 극미세 결정립을 성장시키는 방법[5]이 있으며 또한, seed layer를 통하여 PZT의 결정 크기를 감소시키는 방법이 제시되고 있다[6]. PZT 박막의 seed로는 PT($PbTiO_3$) 혹은 TiO_2등이 거론되고 있는데, 이러한 seed를 사용하여 PZT의 결정화 열처리를 실시하였을 경우, seed가 PZT의 결정화 온도를 낮추어 주어, 그에 따라 PZT는 많은 핵생성 자리를 제공받아 결정립이 미세해지고, 막질을 향상

시켜 준다고 보고되고 있지만[7], 계면층의 역할은 아직 확실히 밝혀지고 있지는 않다.

본 연구의 목적은 PT, PbO, ZrO_2, TiO_2 등의 여러 가지 박막을 PZT 박막의 seed로 사용하였을 때, 박막에 미치는 미세 구조적, 전기적 특성에 대한 영향을 알아보는데 초점을 맞추었다. PZT를 구성하고 있는 단순 금속 산화물인 PbO, ZrO_2, TiO_2 등의 물질 중에서 제일 우수한 특성을 보인 TiO_2에 대해서는 계면층 두께에 따른 PZT 박막의 형태를 조사하였다. 또한 PZT 박막 내에서의 seed의 효율적인 위치를 알아보기 위하여 자유계면, PZT 박막의 내부, PZT 박막과 하부전극과의 사이에 PT 계면층을 형성한 후에 PZT 박막의 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 기판은 P형 Si(100)에 열 산화를 통해 SiO_2 6000Å을 성장시킨 웨이퍼를 사용하였다. SiO_2 층위에 금속 전극과의 접착성을 향상시키기 위하여 TiO_2 접착층을 산소 분위기에서 DC reactive sputtering을 통해 300Å을 증착하였고, 그 위에 하부전극으로 Pt, Ir 등을 DC sputtering으로 2000Å을 증착하였다. PT 계면층은 sol-gel 방식으로 형성하였으며, PbO, TiO_2, ZrO_2 등의 박막층은 reactive sputtering 방법으로 증착하였다. 증착 조건은 표(1)과 같다.

Materiars	Pressure	Power	deposition time	Thick ness	Ar : O_2 sccm
Pt	8mmTorr	DC 30W	7min 30sec	2000 Å	20 : 0
Ir	8mmTorr	DC 30W	15min	2000 Å	20 : 0
TiO_2	8mmTorr	DC 60W reactive	20min	300Å	10 : 10
PbO	8mmTorr	RF 100W reactive	45sec	300Å	10 : 10
ZrO_2	8mmTorr	DC 60W reactive	2min	300Å	10 : 10

Table 1. The deposition conditions of electrodes and interface layers.

PZT는 sol-gel 방법으로 3000Å을 증착하였고, 소결은 120℃, 400℃에서 각각 30분간 실시하였고 결정화 열처리는 600℃, 산소 분위기에서 30분간 진행하였다. 상부 전극은 shadow mask를 이용하여 Pt, Ir 등을 1500Å 증착하였고, 그 면적은 2.1×10^{-4} ㎠이다. 그리고, 실험에 사용된 PZT precursor는 일본 고순도 화학에서 제작한 Zr/Ti 비가 52 : 48이고 Pb가 10% 과잉으로 첨가된 $Pb_{1.1}(Zr,Ti)O_3$ precusor를 사용하였다. 제작된 시편의 PZT 박막은 Olympus사가 제작한 Normalski 광학 현미경을 사용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 PZT 박막의 이력곡선과 pulse measurement는 RT-66A(Radiant Technology, Inc)의 charge program을 이용하여 가상 접지 모드 (Virtual ground mode)에서 측정하였다. 누설 전류 측정은 HP4140B를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Pt, Ir 등의 하부전극을 $TiO_2/SiO_2/Si$ 기지 위에 sputtering 방법으로 각각 2000Å을 증착한 후에, PZT 박막을 sol-gel 방법을 통하여 형성하였으며, 유전체의 전체 두께는 3000Å으로 하였다. 형성된 PZT 박막의 1차, 2차 소결은 120℃, 400℃에서 각각 30분간 실시하였고 결정화 열처리는 600℃, 산소 분위기에서 30분간 실시하였다. Pt 전극 위의 PZT의 표면은 2-4㎛의 결정립 크기를 가지고 있으며 Ir 전극을 사용한 경우, PZT의 결정립 크기는 1-2㎛의 크기로 Pt 전극 위에 증착된 PZT의 결정립 보다 작게 형성되었지만, rossette형태의 결정립이 형성되었고 XRD 분석결과 PZT 박막은 pyrochlore 상이 상당부분 존재하여 Pt 전극 위의 PZT 박막 보다 상대적으로 perovskite 상의 밀도가 낮게 관찰되었다. 이와 같이 Pt, Ir 두 전극 위에서 PZT 박막의 표면은 현저한 차이를 보이는데, 이러한 원인이 전극의 표면 거칠기 차이에서 기인하는지를 알아보기 위하여 AFM을 통하여 RMS 값을 조사하였다. 그 결과 RMS 값은 Pt의 경우 3.527nm, Ir의 경우 3.717nm로 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 이러한 차이는 Pt와 Ir 전극의 표면 거칠기 때문이 아니라, 전극의 물질 특성과 하부전극과의 영향에 의해서 나타난 결과일 것이다.

그림 1은 접착층으로 사용된 TiO_2와 PZT의 반응이 PZT의 결정화 열처리 시에 기여하는 영향을 알아보기 위하여 TiO_2를 계면층으로 인위적으로 삽입하여 실험하였다. 또한, TiO_2 외에 PZT의 함유물질인 PbO, ZrO_2 등의 단순 금속산화물이 계면층으로서 기여하는 역할도 비교하였다. PbO, TiO_2, ZrO_2

등은 산소 분위기에서 reactive sputtering을 통해서 300Å을 Pt 전극 위에 증착한 후에 PZT 박막의 결정화를 실시하였다. PbO를 seed로 사용한 경우(그림 1-(a))에는 PZT 박막의 perovskite 상을 가진 결정의 밀도는 높지만, 그 크기가 2-3㎛인 rossette 형태의 결정이 형성되었다. 또한, ZrO_2 seed(그림 1-(c))의 경우에도 PZT grain들이 rossette 형태로 성장되었고 결정립 크기는 3-4㎛ 정도의 크기로 관찰되었으며, perovskite 상의 밀도도 상대적으로 낮았다. 그러나 TiO_2 seed의 경우(그림 1-(b))에는 rossette 형태의 결정의 성장 없이 아주 미세하게 성장하였으며, 대부분의 영역에서 perovskite 상이 관찰되었다. 이와 같은 결과로 TiO_2가 PbO, ZrO_2 보다 PZT의 결정화에 긍정적인 방향으로 기여하는 것이 관찰되었다. 따라서 Pt 전극의 경우 접착층으로 사용한 TiO_2가 열처리 과정을 거치는 동안 하부전극인 Pt의 결정립계를 통해 전극 표면으로 확산해 PZT와 결합하여 PZT의 결정립 크기에 영향을 미치는 반면에 Ir 전극의 경우에는 전극 표면에 수Å~수십Å의 얇은 IrO_2 층의 형성으로 TiO_2의 확산을 방해하여 PZT의 결정화 시에 어떠한 영향도 기여하지 못하여 perovskite 상의 밀도가 낮게 형성된 것으로 판단된다.

PT 계면층이 PZT의 seed로서 결정화에 기여하는 영향을 알아보기 위하여 Pt,Ir/TiO_2/SiO_2/Si 기지 위에 PT seed를 sol-gel 방법을 통하여 300Å을 형성하고, 1차, 2차 소결은 120℃, 400℃에서 각각 30분간 실시한 후에 같은 방식으로 PZT를 3000Å 증착하였다. 결정화 열처리는 600℃, 산소 분위기에서 30분간 실시하였다. 그림 2-(a), (b)에서 보는 바와 같이, PT 층을 seed로서 사용한 경우에는 PZT 박막의 결정립 크기가 상당 부분 감소했음을 관찰할 수 있었다. PT seed 층은 강유전체인 PZT의 결정화 열처리 시에 PZT의 활성화 에너지를 낮추어 주는 역할을 하여 같은 양의 열 에너지로도 많은 핵생성 자리를 만들어 주기 때문에, 결정립 크기가 감소되었다. 그림 3에서 Pt, Ir 전극을 사용한 시편들의 누설전류는 모두 ±5V에서 J_L가 10^{-6} A/cm^2 정도로 안정한 값을 보여주었으며, seed를 사용한 경우 5V 이상의 높은 전압을 가했을 때, 누설전류가 감소하는 경향을 나타내었다. P-E 이력곡선의 경우 PT seed를 적용했을 때, Pr 값은 변화는 거의 없었다. 그러나 Ec 값은 약간 증가하고, 유전율은 큰 폭으로 감소하였지만, 이는 seed layer로 사용된 PT 층의 큰 Ec 값과 낮은 유전율을 갖는 특징 때문에 소자의 전체적인 특성열화를 가져온 것으로 생각되어진다. 이러한 소자의 열화 현상은 PT 층의 두께를 제어하여 최적의 조건을 확립하면 해결되어질 문제이다. 위와 같은 값을 300Å의 두께를 갖는 TiO_2 사용한 캐퍼시터와 비교하였을 때, 완전하게 PT($PbTiO_3$)를 형성하지 못한 두꺼운 TiO_2 seed 보다는 300Å의 PT 층을 seed로 사용한 경우가 더 좋은 강유전성을 나타내었다.

핵생성 위치가 PZT 박막에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PT seed를 이용하여 다음과 같은 실험을 하였다. (a)PZT(3000Å)/PT(300Å)/Pt, (b)PZT(1500Å)/PT(300Å)/PZT(1500Å)/Pt, (c)PT(300Å)/PZT(3000Å)/Pt 구조를 제작하여 PZT 박막을 결정화 열처리 실시 후에 Normalski 현미경을 통하여 관찰하였다. 그림 4의 (a)는 결정립이 매우 미세하였고, (b)는 전체적인 결정립 크기는 감소하였지만, 부분적으로 rossette이 형태로 성장하였다. (c)는 PT가 seed로서의 역할을 거의 하지 못하고 조대한 rossette 형태의 결정립이 형성되었다. 이는 PZT의 핵 생성 위치가 자유계면이 아니라 PZT 박막과 하부전극 사이의 계면임을 입증하는 것으로서, 박막이 성장할 경우, 자유 계면에너지와 하부전극 계면에너지에 의해서 핵이 생성되어 성장하는데, PT seed를 사용하였을 경우에는 하부전극 계면에너지가 더 주요한 원인으로 작용한 것으로 판단되어진다. 또한 하부전극과 접촉되어 있는 계면의 경우, 하부전극으로 사용된 물질들이 일반적으로 전도성 금속들을 사용함으로서 열에너지가 쉽게 소비되어 핵생성이 쉽게 이루어지므로 하부전극과의 계면이 자유계면보다는 핵 생성에 더 많은 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 이는 seed로 사용되는 물질이 PZT의 결정화에 큰 영향을 미치지만, seed의 위치에 의해서 PZT 박막의 표면 상태에 많은 영향이 있음을 보여주는 결과이다 . 그림 5는 seed의 위치에 따른 캐퍼시터의 강유전 특성 결과이다. Seed의 위치에 따라 PZT 박막의 결정 형태가 변하게 되므로 누설전류와 P-E 이력곡선의 경우 모두 큰 변화를 볼 수 있었다. 결정립 크기가 제일 작은 PZT/PT 구조가 가장 안정적인 누설전류 값과 강유전 특성을 나타내었다.

4. 결론

Seed/Pt,Ir/TiO_2/SiO_2/Si 구조 위에 PZT를 sol-gel 방법으로 증착하였다. PT, PbO, TiO_2, ZrO_2등 여러 가지 물질을 하부전극과 PZT 층 사이의 계면층으로 사용하여 PZT 특성에 기여하는 계면층의 역할을 조사하였다. 사용된 물질 중에서 PT, TiO_2 층은 효과적으로 PZT 박막의 결정립 크기를 감소시켰다. PT, TiO_2 층이 PZT의 결정을 미세하게 성장

시키는 원인은 하부전극 위에 증착된 TiO_2가 PZT precursor의 PbO와 반응하여 PZT의 seed인 PT를 형성하고 형성된 PT는 PZT의 결정화 열처리 온도를 감소시켜 더 많은 핵 생성 자리를 제공하여 PZT의 결정립 크기를 미세화 시키는 것으로 판단되어진다.

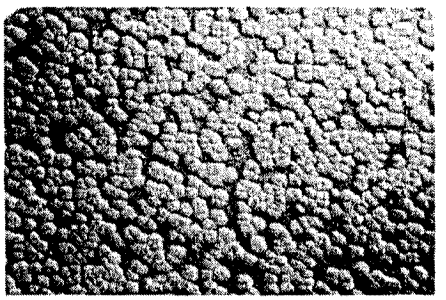
Pt, Ir 전극 위에서 PT를 seed로 사용했을 경우, P-E 이력곡선의 특성은 조금 열화 되었지만, 누설전류 밀도는 $10^{-6}A/cm^2$ 정도의 안정한 값을 가졌으며 높은 전압에서는 누설전류 값이 감소하는 경향을 보였으며, PZT의 결정립 크기도 상당히 감소하였다. 또한, seed의 위치는 자유계면에서가 아니라 PZT 박막과 하부전극 사이의 계면에서 핵 생성이 일어난 것을 관찰하였으며 강유전 특성에도 큰 영향을 기여하는 것으로 확인하였다. 이는 PZT의 결정화에 영향을 미치는 요인이 seed의 물질특성 뿐만 아니라, seed의 위치에 대한 영향도 크다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. S. Yamaichi, P Lesaicherre, H. Yamaguchi, K. Takemura, S. Sone, H. Yabuta, K. Miyasaka, M. Yoshida and H. Ono, 1995 IEDM Tech. Digest, **119**, (1995).
2. H. Takasu, Integrated Ferroelectrics **14**, 1, (1997).
3. S. B. Desu and I. K. Yoo, Integrated Ferroelectrics, **3**, 365, (1993).
4. Leo N. Chapin and sharon A. Myers, Mrter. Res. Soc., 153, (1990).
5. J. H. Joo and S. K. Joo, Extended Abs. of the 1995 Int. Conf. on Solid State Device and Materials, Osaka, 5124, (1995).
6. D. M. Smith, Ferroelectrics, 116, 117, (1992).
7. R. Waser and M. Klee, Integrated Ferroelectrics **2**, 23, (1992).

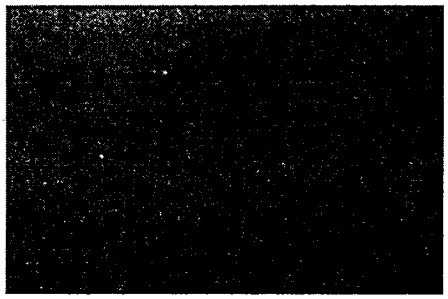
(a) PbO 300Å seed

(b) TiO_2 seed 300Å

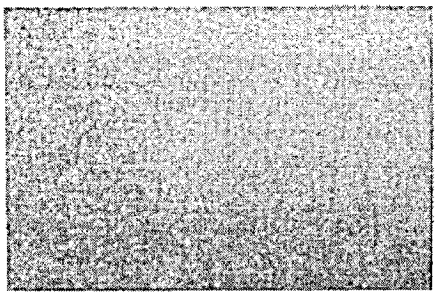


(c) ZrO_2 seed 300Å

Fig 1. The images of PZT thin films with various seed layers.

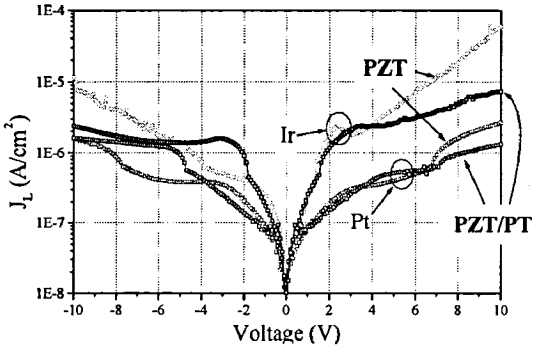


(a)

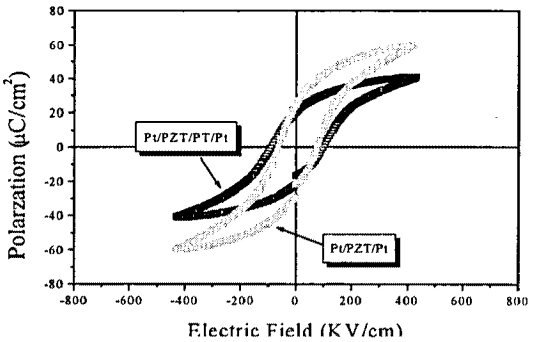


(b)

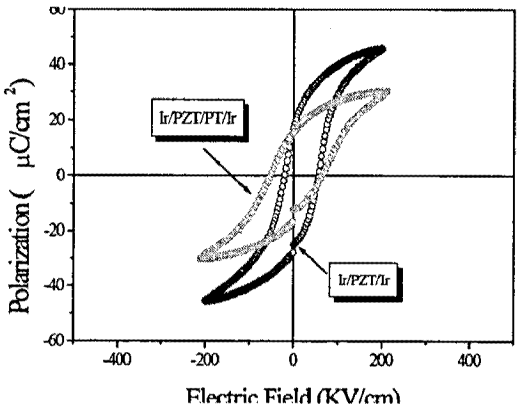
Fig 2. The images of PZT thin films with PT seed layer.
(a) PZT/PTseed/Pt (b) PZT/PTseed/Ir



(a)

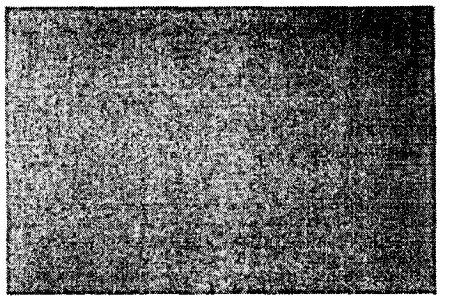


(b)

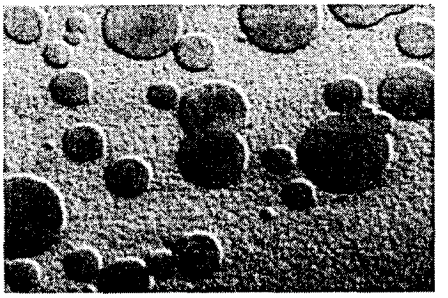


(c)

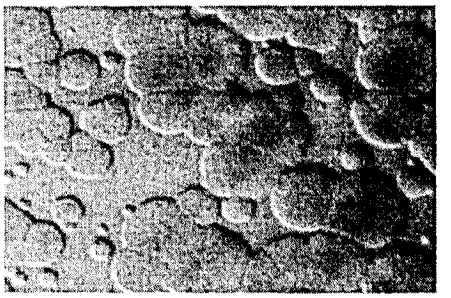
Fig 3. The leakage current and hysteresis loop of PZT on Pt and Ir Electrodes.
(a) Leakage current (b) Hysteresis loop of PZT on Pt (c) Hysteresis loop of PZT on Ir



(a)PZT/PT/Bottom electrode

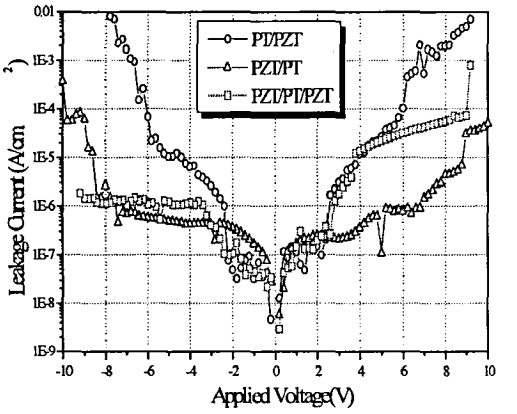


(b) PZT/PT/PZT/Bottom electrode

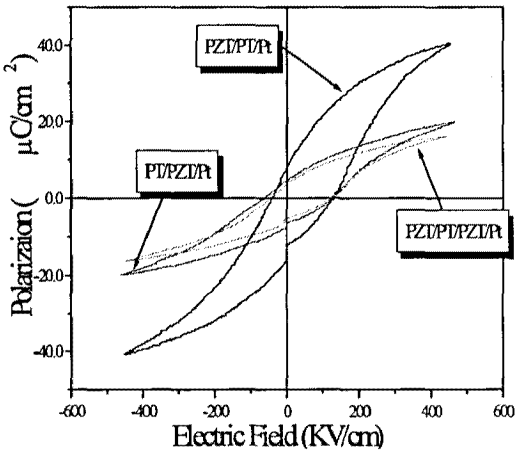


(c)PT/PZT/Bottom electrode

Fig 4. According to the position of PT seed Layer, The images of PZT thin films.



(a)



(b)

Fig 5. The leakage current and hysteresis loops of PZT with various PT seed positions.