

스퍼터링 조건에 따른 PZT 박막의 특성에 관한 연구

The properties of PZT thin film at various sputtering condition

김 홍 주*, 박 영*, 정 규 원*, 박 기 업**, 송 준 태*

(Hong Ju Kim*, Young Park*, Kyu Won Jeong*, Gi Yub Park**, Joon Tae Song*)

Abstract

Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) thin films have been prepared by rf-magnetron sputtering method and investigated the structural and electrical properties. In order to investigate the effects of sputtering conditions, input power was controlled during deposition. Crystallization process and microstructure of PZT thin films were largely affected by input power. Highly crystallized PZT films with the perovskite structure were successfully obtained on Pt/Ti bottom electrode. The dielectric constants and polarization of PZT thin films were increased with increasing input power, and the coercive electric field was decreased with increasing input power. The dielectric constant of PZT thin films with input power 150 W was 966 at 1 kHz. we, authors, proposed that preferred orientation of PZT thin films were controlled by input power in sputtering method.

Key Words : RF-magnetron Sputtering, input power, PZT

1. 서 론

Perovskite 결정구조를 갖는 PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃와 같은 Pb계 강유전체 박막은 수천에 이르는 매우 높은 유전상수와 큐리온도 (230℃~490℃) 특성을 나타내고 있다. 또한 인가된 전계에 따라 안정된 스위칭 특성을 가지고 있어 high-density DRAM (≥1 Gbite) 및 Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory (NV-FRAM's)와 같은 메모리 소자 응용에 적합하다 할 수 있겠다. [1-3] PZT 박막을 성장하기 위한 방법은 Sputtering, Ion Beam Deposition, Evaporation, Laser Ablation, Chemical Vapor Deposition, Sol-gel등이 있으며 이중 단일타겟을 이용한 RF-Magnetron sputtering법

은 성장된 박막의 질이 우수하며 성장속도와 온도를 조절이 용이하다는 이점이 있어 강유전 박막을 집적화 하기 위한 유망한 방법으로 알려져 있다. [4]

본 논문에서는 sputtering 법으로 박막 성장 시 인가된 power를 조절하여, 이에 따른 상형성 과정과 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 thermal oxide가 200nm 성장된 P-type silicon wafer를 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 10분간 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하여 사용하였다. 하부전극은 Varian 3180 DC sputtering system을 이용하여 Pt를 250nm의 두께로 증착하였고, 산화막과 Pt의 계면특성을 좋게 하기 위해서 Pt를 증착 하기 전에 Ti를 75 nm의 두께로 증착 하였다.

제작된 하부전극 위에 RF-magnetron sputtering 방법으로 RF-power를 75~150W 까지 변화시키면

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부 (경기도 수원시 장안구 천천동 300, Fax : 031-290-7163, e-mail : newave740@korea.com)

** : 부산정보대학교 전기전자계열 (부산광역시 북구 구포3동, Fax : 051-330-7134, e-mail : pgy@pitc.ac.kr)

서 PZT 박막을 성장하였고, 표 1에 PZT박막의 sputtering 조건을 요약하였다. 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 single ceramic target (순도 99.9%, Superconductive사)을 사용하였고, 고온성장시 Pb휘발을 보상하기 위하여 5 mole% Pb excess 하였다. PZT 박막의 후열처리는 할로젠 램프 가열방식인 RTA (rapid thermal anneal)법을 이용하여 산소 분위기 하에서 100°C/sec의 승온 속도로 700°C에서 후열처리 하였다. RTA의 초기 진공도는 청정도를 유지하기 위해서 5×10^{-6} torr 이상의 진공을 유지하였고, 하부전극 변화에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffraction (XRD) 이용 분석하였으며, Scanning Electron Microscopy (SEM)를 이용하여 PZT 박막의 표면구조를 관찰하였다. PZT박막의 전기적 특성 측정을 위하여 금속 dot mask를 이용 PZT 박막의 상부에 Pt 상부전극을 증착하여 MFM (Metal-Ferroelectric-Metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. PZT 박막 캐패시터의 정전용량 특성은 1 kHz의 주파수에서 LCR meter (Kotronix 3520)을 이용하였으며, 측정된 정전 용량에 의하여 유전상수를 계산하였다. Hysteresis loop 특성은 Radiant 사의 RT-66A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였다.

표1. PZT 박막의 sputtering 조건

Table. 1. The sputtering conditions for PZT films

Sputtering method	Reactive RF magnetron sputtering
Target	Sintered PZT ceramic target
Substrate	Pt(250nm)/Ti(75nm)/SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	70 (mm)
Base pressure of system	2.0×10^{-9} (Torr)
(Ar:O ₂) flow rate	18 : 2 (sccm)
RF-power	75, 100, 125, 150 (W)
Substrate temperature	350 (°C)
Film thickness	390~520nm

3. 결과 및 고찰

증착 RF-power의 변화에 따른 PZT 박막의 두께를 측정하여 그림 1에 나타내었다. 박막의 두께는 RF-power가 높아짐에 따라 증가하여 150W에서는 520nm 성장되었다. 증착 RF-power의 변화에 따른 PZT 박막의 결정상의 변화를 규명하기 위하여, Pt/Ti/SiO₂ 기판 위에 RF-magnetron sputtering 법으로 성장된 PZT 박막의 XRD 분석을 실시하였다.

그림 2는 증착 RF-power가 각각 100, 125, 150W

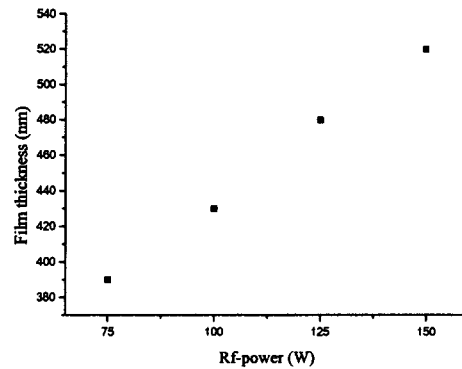


그림 1. PZT 증착시 RF-power 변화에 따른 증착 두께의 변화

Fig. 1. Overall thickness of a PZT thin film as a function of the applied RF-power.

일 때 700°C에서 60초동안 열처리한 PZT 박막의 XRD분석 결과이다. PZT 박막은 RF-power에 관계없이 perovskite 결정상인 PZT (100) PZT (111) PZT (200) 면으로 성장됨을 볼 수 있다.

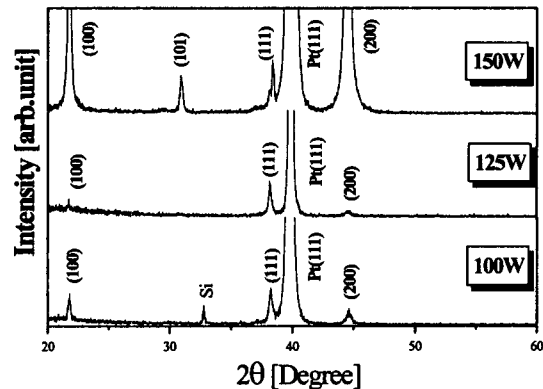


그림 2. PZT 증착 조건에 따른 박막의 XRD 패턴
Fig. 2. XRD pattern of PZT thin films.

(a) (b)

(c)

그림 3. RF-power 변화에 따른 PZT 박막의 SEM 표면사진 (a) 100W (b) 125W (c) 150W

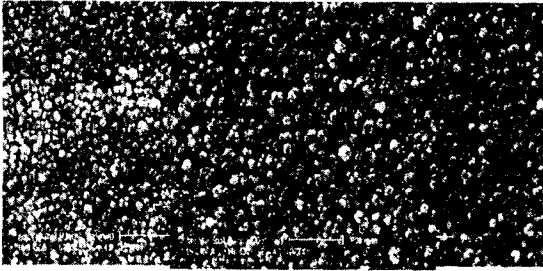


Fig. 3. SEM microscopes of PZT thin films as a function of applied RF-power (a) 100W (b) 125W (c) 150W

또한 RF-power가 100W일때 나타나는 Si 면으로의 성장이 150W에서는 사라지고 PZT (101)면으로도 성장됨을 알 수 있다. 이는 Sol-gel법으로 성장한 PZT 박막의 결정이 증착 두께의 증가에 따라 안정한 perovskite 결정상이 증가한다는 보고와 일치한다. [5] 그림 3에 Pt/Ti/SiO₂ 기판 위에 성장된 PZT 박막의 SEM 표면사진을 나타내었다. 모든 기판에서 전형적인 perovskite 형태의 grain이 성장되었으며, XRD 결과에서 보이듯 증착시 RF-power의 증가는 grain 크기의 증가로 나타나고 있다.

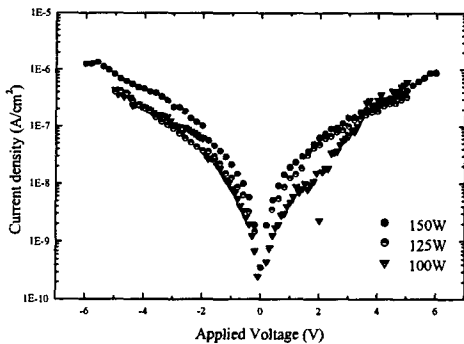


그림 4. PZT 증착시 RF-power 변화에 따른 PZT 박막의 I-V 특성곡선

Fig. 4. I-V characteristics of PZT thin films as a function of applied RF-power.

또한 crack이 RF-power가 증가할수록 크기가 커짐을 볼 수 있고, 이는 누설전류의 해석을 통해서도 알 수 있다. Pt/PZT/Pt/Ti/SiO₂ 구조로 성장된 PZT 박막의 증착 RF-power에 따른 전기적 특성을 살펴보기 위해 I-V, P-E, C-V특성을 조사하였다.

그림 4에 나타난 I-V 특성곡선을 통해 100W,

150W일때 누설전류가 2.5V의 인가전압에서 각각 $3.5 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$, $9.26 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 로 증가함을 알 수 있다. 이는 SEM 표면사진을 통해 알 수 있듯, crack의 크기가 커짐에 따라서 누설전류가 증가하였다. PZT 박막의 강유전 특성을 그림 5에 나타내었다. 그림에 나타난 이력곡선은 모두 전형적인 강유전상을 나타냈다 100W, 150W에서 증착된 PZT 박막의 잔류분극과 항전계는 각각 $3.879 \mu\text{C/cm}^2$, $7.511 \mu\text{C/cm}^2$ 및 -3.746V , -3.033V 로 증착 RF-power가 증가함에 따라 잔류분극은 증가하고, 항전계는 감소한 것으로 나타난다. 이는 PZT 증착 두께가 증가할수록 유전율과 잔류분극 값은 커지고 항전계는 작아진다는 보고와 일치함을 알 수 있다. [6],[7]

그림 6에 증착 RF-power에 따른 PZT 박막의 C-V특성을 나타내었다. 좌·우에 두개의 곡선이 나타났으며, 이력곡선이 전계 방향으로 다소 이동하여 비대칭 모양을 보이고 있다. 이와 같은 특성은 PZT 박막과 전극 사이에 공간전하가 축적되어 그만큼의 전계가 유도된 것으로 판단된다. 증착 RF-power가 증가할수록 capacitance가 증가하였으며 또한 1kHz의 주파수에서 측정된 비유전율 (ϵ_r)은

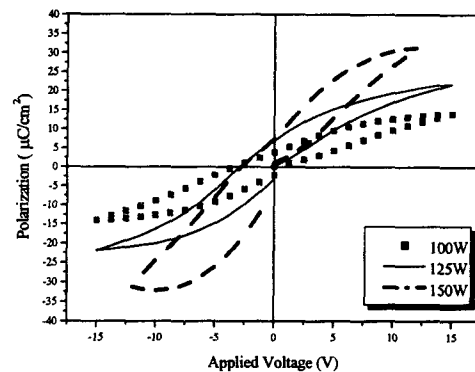
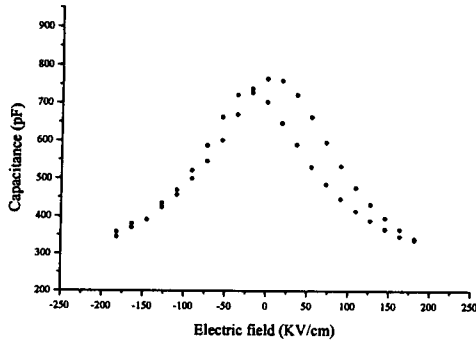


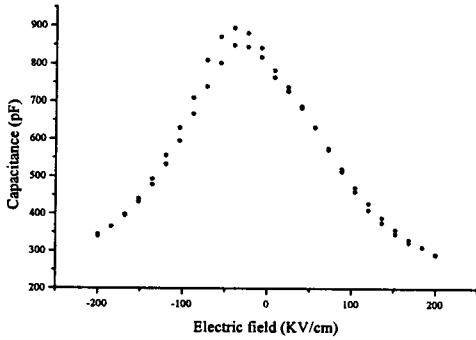
그림 5. PZT 증착시 RF-power 변화에 따른 PZT 박막의 P-E 이력곡선

Fig. 2. P-E hysteresis loop of PZT thin films as a function of applied RF-power.

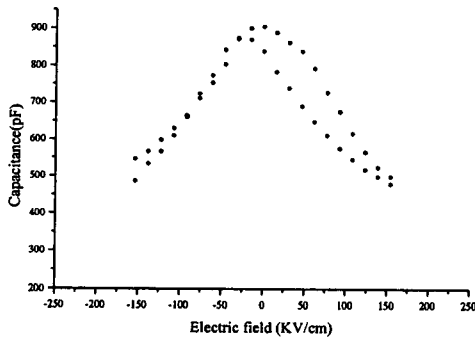
100W, 125W, 150W 일때 각각 675, 882, 966 이었다. 이 결과로 증착 두께가 증가할수록 유전율이 증가했음을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 6. 인가전압에 따른 Pt/PZT/Pt/Ti/SiO₂ 박막의 C-V 특성 (a) 100W (b) 125W (c) 150W

Fig. 6. C-V characteristics of Pt/PZT/Pt/Ti/SiO₂ thin films with various applied RF-power. (a) 100W (b) 125W (c) 150W

4. 결론

본 연구에서는 PZT 증착시 RF-power에 따른 Pt/PZT/Pt/Ti/SiO₂ 구조의 강유전체 캐패시터의 특성에 대하여 고찰하였다. RTA를 이용하여 열처리한 PZT 박막은 순수한 perovskite 상이 나타났고 전형적인 perovskite 형태의 grain이 성장되었다. 또한 잔류분극 값은 RF-power가 100W, 150W인 경우 각각 3.879 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 7.511 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 증가하였고, 항전계 값은 -3.746V, -3.033V로 감소하였다. 또한 비유전율은 675, 966으로 나타나 증착 RF-power에 따라 증가하였다.

참고 문헌

- [1]. Y. Su, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland, New York, 1991.
- [2]. S. L. Swartz and V. E. Wood, "Ferroelectric Thin Films", Condensed Matter News, 2 Vol. 1, No. 5, 1992.
- [3]. S. Onishi, "A Half-micron Ferroelectric Memory Cell Technology with Stacked Capacitor Structure." 1994 IEDM Tech. Digest, pp. 843, 1994.
- [4]. S. B. Krupanidhi, "Recent advances in the deposition of ferroelectric thin films", Proceedings of the 3rd International Symposium on Intergrated Ferroelectrics, pp.10-29, 1991.
- [5]. K. Sumi, "Thickness dependence of structural and ferroelectric properties of sol-gel Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{0.90}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}O₃ films", The solid Films 330 pp. 183-189, 1998.
- [6]. Jinrong Cheng, "Thickness-dependent microstructures and electrical properties of PZT films derived from sol-gel process", Thin Solid Films 385, pp. 5-10, 2001.
- [7]. R. Seveno, "Preparation of multi-coating PZT thick films by sol-gel method onto stainless steel substrates", Journal of European Ceramic Society 20, pp. 2025-2028, 2000.