

# 강유전성 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 형성 및 계면특성

## (Preparation and Interface Characteristics of PbTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Film)

許昌愚\*,李文基\*,金鳳烈\*

(Chang Wu Hur, Moon Key Lee and Bong Ryul Kim)

### 要 約

강유전성 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 rf 스퍼터링으로, 기판온도 100~150°C 에서 형성시켰다. 이 박막의 구조는 X-선 회절결과 비정질 형태로 파이로클로어 구조를 갖고 있었다. 이 박막을 열에 의해 어닐링한 경우는 550°C 에서, 레이저의 주사로 어닐링한 경우는 레이저 출력이 50watts일때 각각 가장 우수한 결정 구조를 구할 수 있었다. 집합에서의 계면 특성을 구하기 위하여 MFS(metal-ferroelectric-semiconductor) 및 MFOS(metal-ferroelectric-oxide-semiconductor) 구조를 형성하여 C-V 특성을 조사하였다. 이때 MFS보다 MFOS의 경우가 Si표면에 sputter에 의한 결함이 작음을 알 수 있었다.

### Abstract

Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin film is deposited with rf sputtering at substrate temperature of 100-150°C. It is found that this has pyrochlore structure of amorphous type by X-ray diffractive analysis. Thermal annealing has excellent characteristics at 550°C and laser annealing has best crystalline structure in case of scanning with 50 watts. Interface states in MFST and MFOST structure with a PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric thin film gate have been investigated from analysis of C-V data. The interface states density has been drastically reduced by inserting an oxide layer between ferroelectric and semiconductor. The observed effect increase feasibility of employing ferroelectric thin films such as nonvolatile memory field effect transistor, IR optical FET, and Image Devices with a ferroelectric layer.

### I. 서 론

PbTiO<sub>3</sub>는 강유전성, 초전성 그리고 특성이 매우 좋은 압전성의 재료로서 잘 알려져 있다.<sup>1)~3)</sup> 이러

한 특성을 이용하여 적외선 센서, 압력 센서등과 같은 전자소자로 그 응용 가능성을 모색해 왔으나 PbTiO<sub>3</sub>는 주로 세라믹 형태로 개발되어 왔다.<sup>4)</sup> 그러므로 동작 전압이 높고 면적이 작아 가격 또한 매우 비싸다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 PbTiO<sub>3</sub>를 박막화하는 것은 매우 효과적이다. 최근에 강유전체의 박막화가 여러가지 방법 즉 E-beam 증착법, rf 스퍼

\*正會員, 延世大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Yonsei Univ.)  
接受日字: 1989年 4月 3日

터링법, ion beam 증착법 그리고 ion plating법등이 사용되어 왔다.<sup>5,6)</sup>

본 연구에서는 강유전체 PbTiO<sub>3</sub>를 rf 스퍼터링 방법으로 투명 박막을 형성하고 이 박막의 특성을 개선하기 위하여 열 또는 레이저에 의하여 어닐링을 행하였다. 이렇게 제조된 박막의 결정 구조는 X-선 회절로 조사하였고 또한 유전 상수는 캐패시턴스 측정으로써 조사하였다. 그리고 MFS 및 MFOS 구조를 각각 이들의 C-V측정으로써 접합에서의 계면 특성 및 박막의 특성을 측정하였다.<sup>7)</sup>

II. 박막제조 및 어닐링

rf 스퍼터링에 사용된 PbTiO<sub>3</sub> 타겟으로는 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 와 TiO<sub>2</sub> 분말을 분자량 비율(MOLE%) 1 : 3으로 섞고, 스퍼터링 도중에 손실되는 Pb와 O<sub>2</sub>를 보상하기 위하여 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 10% 더 첨가하였다. 이렇게 섞여진 시료를 모터그라인드로 40시간 혼합하고 건조기에 넣어 48시간 건조시켰다. 완전히 건조된 시료는 PVA를 소량 첨가한 후 균일한 입자를 만들어주기 위하여 다시 볼밀로 분쇄하였으며 건조된 후 모듈더에 시료를 넣고 700kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착시켜 직경7cm, 두께 0.6~0.7cm의 원통형 시편을 형성하였다. 열처리 과정에서 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 증발을 막기 위하여 PbTiO<sub>3</sub>과 우더(powder)를 덮어 100°C/hour의 비율로 650°C까지 올린 후 자연 냉각시켜 타겟을 완성하였다. 스퍼터링시 사용한 가스는 Ar(90%)과 O<sub>2</sub>(10%)로서 reactive 스퍼터링을 하였다. 스퍼터링 조건은 표 1에 나타나 있다.

표 1. Rf 스퍼터링 조건  
Table 1. Rf sputtering condition.

rf입사 전력	100Watts
타겟과 기관사이 간격	40mm
타겟의 직경	700mm
스퍼터링 가스	Ar(250cc/min), O <sub>2</sub> (30cc/min)
가스 압력	~2 × 10 <sup>-2</sup> Torr
기관온도	100~150°C

박막의 증착율은 30~40Å/min였고 형성된 박막의 X-선 회절 특성은 그림 1과 같았다. 즉 이는 비정질 형태으로써 파이로클로어(pyrochlore) 구조를 갖고 있다. 이렇게 형성된 박막의 특성을 개선하기 위하여 어닐링을 실시하였다. 어닐링은 열 또는 레이저에 의하

어 행하였다. 그림 2는 레이저 어닐링 장치이다. 그림 3~6은 400°C 및 450°C로 각 1시간, 500°C 및 550°C로 각 2시간 열적 어닐링한 박막의 X-선 회절 그림이다. 그림 3의 400°C로 1시간 어닐링한 시료는 비정질 형태로서 결정성을 나타내는 첨두치가 존재하지 않았다. 그림 4의 450°C로 1시간 어닐링한 시료는 33°부근에서 첨두치가 나타나 서서히 결정화가 진행되고 있음을 보여주고 있다. 이때 부터 페로브스카이트(perovskite)구조와 파이로클로어(pyrochlore) 구조가 혼합된 형태의 것이 존재하기 시작하고 있다. 그림 5의 500°C로 2시간 어닐링한 박막의 경우는 (220), (201), (111) 및 (110)등 여러 방향에서 PbTiO<sub>3</sub>의 결정성을 보여주고 있다. 즉 페로브스카이트 형태의 박막이 완성되어 박막은 강유전 특성을 가짐을 보여준다. 그림 6의 550°C에서 2시간 어닐링한 박막의 X-선 회절 결과는 더욱 더 결정화가 이루어져 보다 많은 첨두치가 생겼을 뿐만 아니라 첨두치도 보다 크게 되어 거의 페로브스카이트 구조를 갖

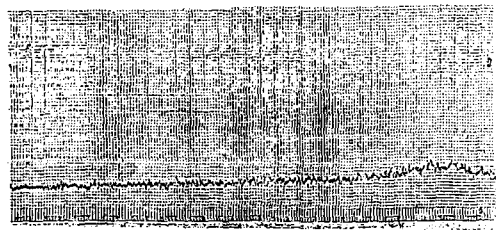


그림 1. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절  
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of PbTiO<sub>3</sub> thin films.

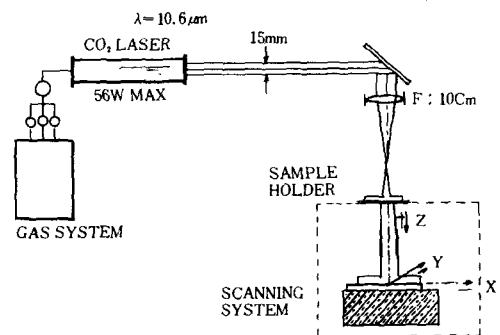


그림 2. CW-CO<sub>2</sub> 레이저 어닐링 장치의 개략도  
Fig. 2. CW-CO<sub>2</sub> laser annealing system.

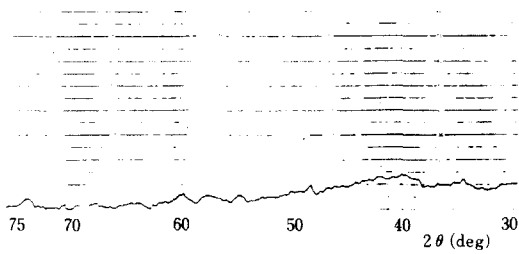


그림 3. 400°C로 1시간 열처리한 X-선 회절결과  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern(400°C,1 Hour).

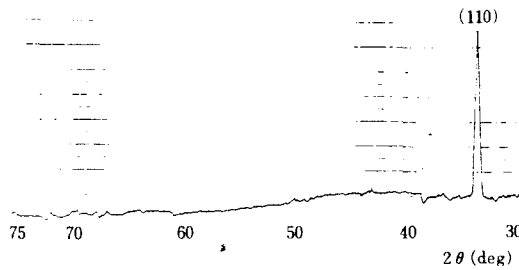


그림 4. 450°C로 1시간 열처리한 X-선 회절결과  
Fig. 4. X-ray diffraction pattern(450°C, 1 hour).

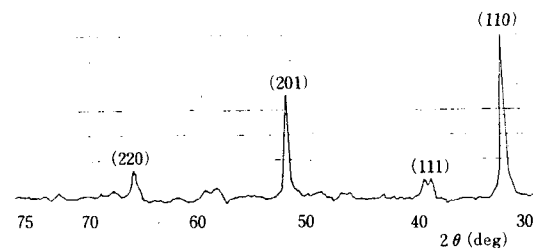


그림 5. 500°C로 2시간 열처리한 X-선 회절결과  
Fig. 5. X-ray diffraction pattern(500°C, 2 hours).

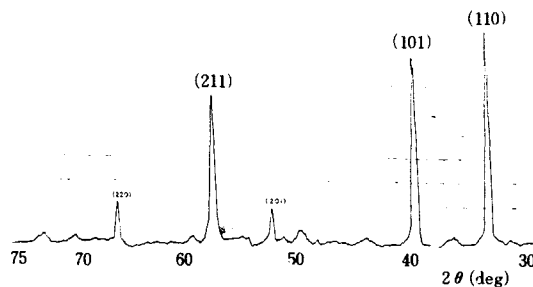


그림 6. 550°C로 2시간 열처리한 X-선 회절결과  
Fig. 6. X-ray diffraction pattern(550°C, 2 hours).

고 있다. 그림 7~12는 CW-CO<sub>2</sub> 레이저 어닐링에 의한 박막의 X-선 회절 그림이다. 여기서 레이저의 출력이 20watts인 경우에는 주사시간이 2.3초, 30watts, 40watts 및 50watts인 경우에는 전부 4.6초로 주사하였다. X-선 회절 결과에서 알 수 있는 바와 같이 20watts인 경우에는 박막은 비정질 형태로 나타나고 30watts 및 40watts로 증가하면서 결정화가 이루어지는 것을 침두치가 커지는 것으로써 알 수 있었다. 50watts에서 침두치가 최대가 되어 페로브스카이트 구조로의 천이가 됨을 알 수 있었으나 60watts로 되면서 침두치는 다시 작아졌다. 60watts로 2.3초 주사한 시편의 경우에는 결정이 파괴되어 다시 비정질 상태로 바뀌었다. 앞의 열에 의한 어닐링에 비해 침두치의 숫자가 적고 크기도 작은 것은 시편의 구조가 달랐기 때문이라 생각된다. 그림13, 14는 열에 의한 어닐링시 열처리 온도에 따른 유전 상수와 열처리 시간에 따른 유전 상수를 나타내고 있다. 여기서 그림13은 120분간 열처리한 시편이며, 그림14는 열처리 온도가 520°C인 경우이다. 400°C 부근에서 유전 상수가 증가하기 시작하다가 500°C 부근에서 유전 상수가 급격히 증가했다. 이 그림에서 PbTiO<sub>3</sub>의 결정화 온도는 550°C 부근으로 생각할 수 있다. 또한 열처리 시간에 따라서도 유전 상수가 증가하다가 서서히 포화 상태에 도달했다. 유전 상수에 대한 그림과 X-선 회절 분석의 결과는 매우 잘 일치하고 있다. 그림 15는 레이저 어닐링시 레이저 전력 및 시간에 대한 유전 상수를 보여주고 있다. 이것도 앞의 X-선 회절 결과와 일치하고 있다. 열에 의해서나 레이저에 의해서 어닐링은 이온 전도도를 증가시키고 소프트 모드를 경화시켜 유전 상수를 증가시킨다. 즉 어닐링은 결정 위상에 의한 이온들을 도전시키고 이온 전도율을 증가시킨다.

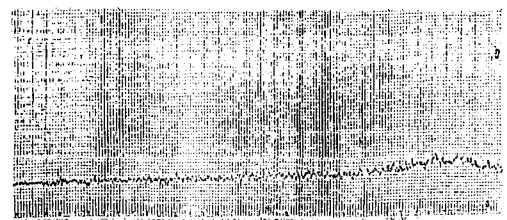


그림 7. 20W(4.6초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조

Fig. 7. X-ray diffraction pattern (20W, 4.6 sec, laser).

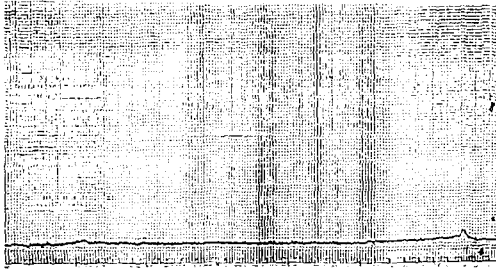


그림 8. 30W (4.6초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조  
 Fig. 8. X-ray diffraction pattern (30W, 4.6sec, laser).

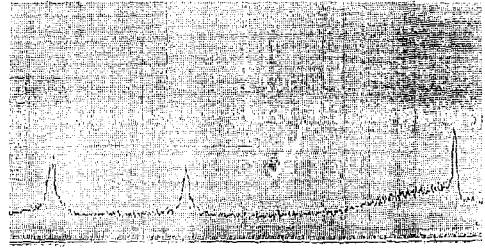


그림 11. 60W (1.5초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조  
 Fig. 11. X-ray diffraction pattern (60W, 1.5 sec, laser).

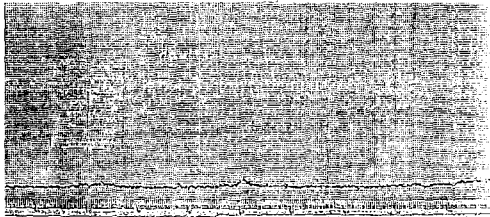


그림 9. 40W (4.6초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조  
 Fig. 9. X-ray diffraction pattern (40W, 4.6sec, laser).

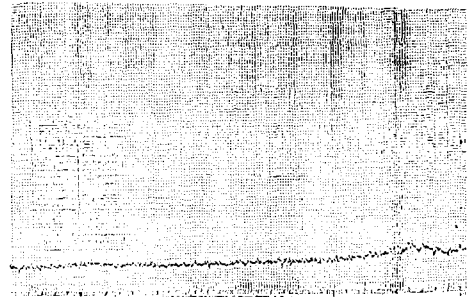


그림 12. 60W (2.3초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조  
 Fig. 12. X-ray diffraction pattern (60W, 2.3sec, laser).

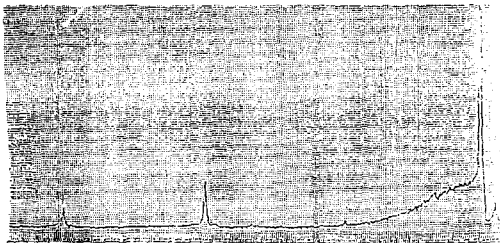


그림 10. 50W (4.6초) 레이저 어닐링에 대한 박막 구조  
 Fig. 10. X-ray diffraction pattern (50W, 4.6sec laser).

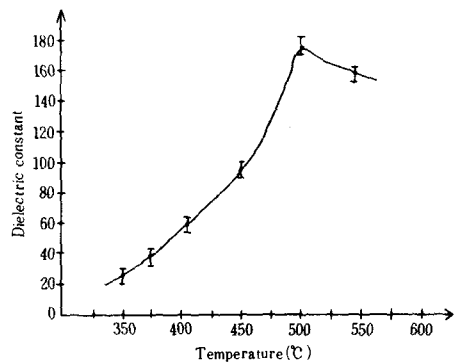


그림 13. 열처리 온도에 따른 유전상수  
 Fig. 13. Dielectric constant vs. temperature.

III. 계면특성

PbTiO<sub>3</sub>를 IC소자에 응용하기 위하여 박막자체의 특성 뿐만 아니라 Si와의 계면 특성을 조사하는 것

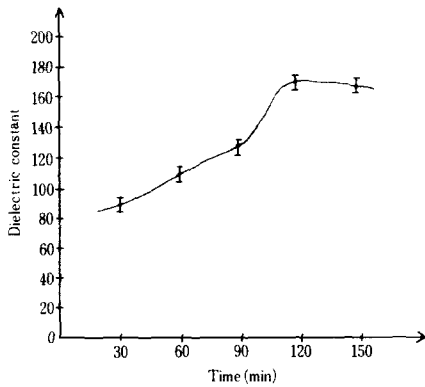


그림 14. 열처리 시간에 따른 유전상수  
Fig. 14. Dielectric vs. time.

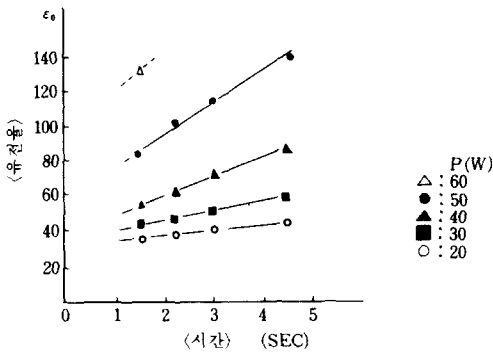


그림 15. 유전상수 도표  
Fig. 15. Dielectric constant vs. laser scanning time.

은 매우 중요하다. 본 연구에서는 Si 웨이퍼를 기판으로 하여 MFS 및 MFOS 구조를 형성하여 C-V 측정을 하였다. MFS 구조는 P형 Si기판 위에 PbTiO<sub>3</sub>를 II 절의 스퍼터링 조건과 같이 형성하고 금속 마스크를 사용하여 직경 2mm의 Al 전극을 진공 증착시켰다. MFOS 구조는 MFS 구조에 oxide (SiO<sub>2</sub>) 층을 수백 Å 삽입한 구조로서 그림 16에 SiO<sub>2</sub> 성장 조건을 나타냈다. 그림 7, 그림 18은 강유전체와 반도체 사이의 계면에서 형성되는 에너지 밴드 모형이다.

항전계보다 큰 “-” 외부 전장이 인가되면 강유전체에서 반도체 계면으로 분극이 형성되고 외부 전장이 제거된 후 잔류 분극은 반도체 표면에 양의 보상 전하를 유도한다. P형 반도체의 경우 축적층이 형성되어 계면에서 반도체의 에너지 밴드는 위로 굽는다.

그림 17(a) “+” 전장이 인가되면 분극은 반전되고 잔류 분극에 의해 유도된 전장은 반도체 표면에 음의 보상 전하를 이끈다. 그림 17(b)에서 보는 바와 같이, n형 반도체의 경우 계면에서 다수 캐리어 농도가 고조되고 P형의 경우는 고갈된다. 실제 소자에서 외부 전장이 인가되면 캐리어가 극성에 따라 반도체에서 강유전체로 주입된다. 주입 전하들은 잔류 분극에 이끌려 전장이 제거될 때 강유전체 분역(domains)에 구속된다. 강유전체에 구속된 전하에 의하여 반대 극성의 전하가 그림 18에서 같이 표면에 유도된다.

그림 19는 MFS 구조의 C-V 특성곡선으로서, 이때 사용한 전원의 전압은 -20V에서 20V 사이였으며, 그 주파수는 1MHz였다. 스트레스 전압을 가하여 플랫폼 밴드 전압을 변화시켰다. 플랫폼 밴드 전압의 변화에 의하여 반도체에서 강유전체로 캐리어가 주입되었음을 관찰하였다. 스트레스 전압이 플랫폼 전압보다 작은 값을 가질 때는 히스테리시스 관찰되지 않지만 스트레스 전압이 -30V에서는 계면간의 전하 교환 작용에 의하여 히스테리시스 곡선이 관찰되었다. MFS 구조에서 특이한 현상은 높은 음전압에서 총 캐패시턴스의 감소 현상이 나타나는데 이는 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 유전 상수가 높은 전압에서 감소하기 때문이다.<sup>[8]</sup> 즉 유전체 내로 주입된 전하들이 분극 분역의 계면에서 탈분극(depolarization) 전장을 유도하기 때문이다. 그러므로 터널링이나 이온등의 이동 현상을 감소시키기 위해서 PbTiO<sub>3</sub>와 Si계면에 SiO<sub>2</sub> 버퍼층을 삽입하였다(그림 20). 여기서 SiO<sub>2</sub>를 사용한 이유는, SiO<sub>2</sub>가 Si보다 열팽창 계수가 작고 기계적 강도가 작은 소프트 모드이기 때문에 열에 의한 격자 결함(defect)의 생성을 억제하기 때문이다. MFS 구조에서는 스트레스에 의한 플랫폼 전압의 변화가 어떤 임계치 V<sub>c</sub>를 가지며 이 전압보다 적은 값의 스트레스 변화에 대한 플랫폼 밴드 전압의 변화율은 최대

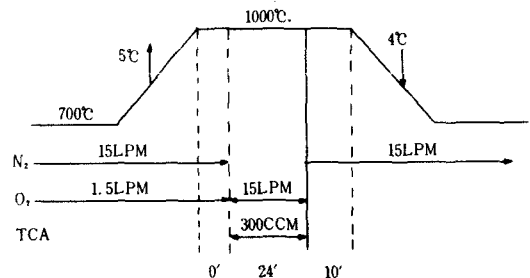


그림 16. SiO<sub>2</sub> 성장조건  
Fig. 16. SiO<sub>2</sub> Growth condition.

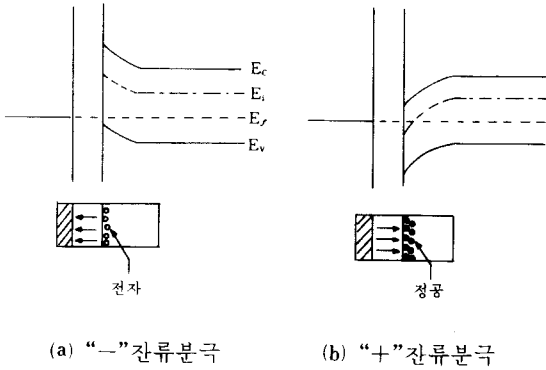


그림17. 이상적인 경우  
Fig. 17. Ideal case.

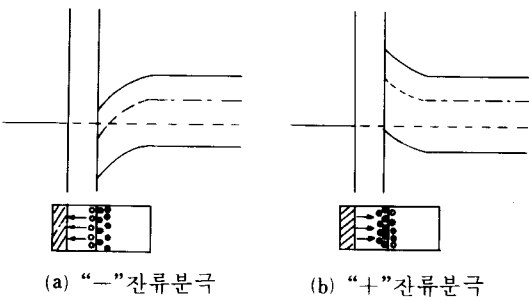


그림18. Carrier가 주입된 실제 경우  
Fig. 18. Real case.

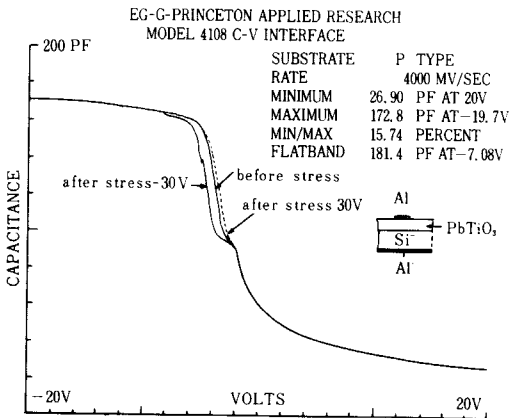


그림19. MFST의 C-V곡선 (550°C, 120분)  
Fig. 19. C-V plot of mfst (550°C, 120min).

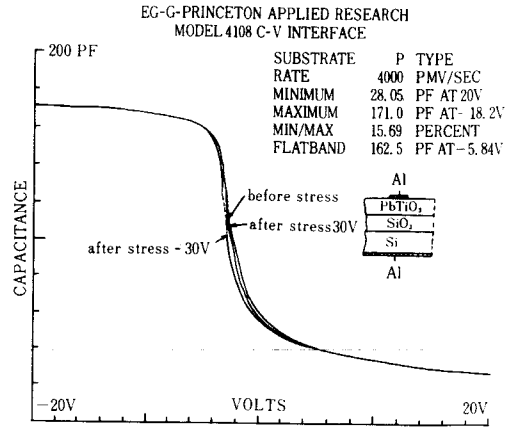


그림20. MFOST의 C-V곡선 (550°C, 120분)  
Fig. 20. C-V plot of mfost (550°C, 120min).

0.6V였다. 또 임계치 전압  $V_c$  이상의 스트레스 전압이 가해질 경우 플랫폼 밴드 전압의 변화율은 0.3V였다. 위의 결과를 종합해 보면  $V_c$ 보다 큰 스트레스 조건의 경우 홀은  $\text{SiO}_2$  층을 지나  $\text{PbTiO}_3$  박막으로 터널링이 되며  $\text{PbTiO}_3$  박막 속에서 트랩된 홀은 양의 공간 전하를 형성한다.

IV. 결 론

$\text{Pb}_3\text{O}_5$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말을 1:3의 비율로 혼합하고 스퍼터링 도중에 Pb와  $\text{O}_2$ 가 결합되는 것을 보상하기 위하여  $\text{Pb}_3\text{O}_5$ 를 10% 더 첨가한 타겟으로써  $\text{PbTiO}_3$  박막을 rf스퍼터링으로 형성하였다. 형성된 박막의 결정 구조를 개선하기 위하여 열과 레이저에 의하여 각각 어닐링을 실시하여 X-선 회절기로써 결정구조를 조사하였다. 열에 의해서는 550°C에서 2시간 열처리한 시편이 결정구조가 가장 우수하였고 레이저에 의해서는 50watts로 4.6초 주사한 시편이 가장 우수한 결정 구조를 이루었다. 접합에서의 계면 특성을 조사하기 위하여 MFS 구조 및 MFOS 구조를 형성하여 C-V특성을 측정하였다. MFS 구조의 경우  $\text{PbTiO}_3$  박막을 형성하기 위하여 스퍼터링할 때에 Si표면이 손상을 입어 계면에서 결함이 생김을 관찰할 수 있었다.  $\text{PbTiO}_3$ 와 Si계면 사이에  $\text{SiO}_2$ 층을 삽입하여 Si표면에서 스퍼터링에 의한 결함을 감소시킬 수 있었다. 위와 같은 실험결과에 의하여 세라믹 형태로만 연구되어 왔던 강유전성  $\text{PbTiO}_3$  재료를 박막화하여 MFS 및 MFOS의 구조를 형성시킴으로써 강유전성, 압전성 및 초전성이 우수한  $\text{PbTiO}_3$ 를 memory IC 및 sensor 등으로 그 이용 가능성을 모색하였다.

參 考 文 獻

[1] M. Takashige, "Dielectric constant of amorphous PbTiO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(9), Sep. 1980.

[2] M. Takashige, "Crystallization process from amorphous PbTiO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(5), May. 1980.

[3] A.V. Turik, N.B. Shevchenko, "On the nature of dielectric permittivity of PbTiO<sub>3</sub> single crystal," *Phys. Stat. Sol.*, (b). 94, p. 523, 1979.

[4] T. Yamamoto, H. Igarashi, "Dielectric, electrical, optical and mechanical properties of PLZT ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*,

vol. 66, no. 5, p. 363, 1982.

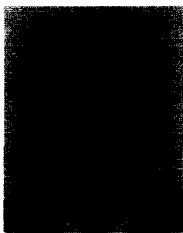
[5] K. Tanaka, "Ferroelectric PLZT thin films fabricated by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 1381, 1976.

[6] H. Matsunami, M. Ishida, and T. Tanaka, "Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 48. no. 3, 1977.

[7] S.Y. Wu, "A new ferroelectric memory device, metal-ferroelectric-semiconductor transistor," *IEEE Trans. Electron Device* ED-21, p. 499, 1974.

[8] K. Okazaki, *Ferroelectrics*, vol. 41, pp.77-96, 1982. \*

著 者 紹 介



許 昌 愚 (正會員)  
 1982年 2月 광운공과대학 전자공학과 졸업 학사학위 취득. 1984년 2월 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업 석사학위 취득. 1987년 2월 연세대학교 대학원 전자공학과 박사과정수로. 1986년 9월 금성사 중앙연구소 반도체연구실 주임연구원. 1989년 3월 금성 중앙연구소 기초연구실 선임연구원. 현재 연세대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학중 금성 중앙연구소 기초연구실 선임연구원. 주관심분야는 반도체 물성 등임.

金 鳳 烈 (正會員) 第25卷 第11號 參照  
 현재 연세대학교 전자공학과 교수

李 文 基 (正會員) 第25卷 第9號 參照  
 현재 연세대학교 전자공학과 교수