

## 스퍼터링으로 제조한 새로운 완충막 위의 PZT 박막 특성에 관한 연구

주재현 · 주승기

서울대학교 공과대학 금속공학과  
(1993년 4월 7일 접수)

### A Study on the Characteristic of PZT Thin Film Deposited on New Buffer Layer by Sputtering

Jae-Hyun Joo and Seung-Ki Joo

Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National University  
(Received April 7, 1993)

#### 요 약

PZT 박막과 Si 기판 사이의 완충막으로 Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, ZrN/Ti를 사용한 결과 TiN/Ti 완충막이 최적인 것으로 판명되었다. 550°C 이상의 열처리 온도에서 30초간 급속 열처리를 하면 비정질에서 perovskite상으로 직접 상전이를 하였고, 온도를 높임에 따라 잔류 분극값과 유전율이 증가하여 800°C에서 30초 열처리할 때 유전율 593, 잔류 분극값 21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 얻었다. 그러나 온도가 증가하면 Pb 증발과 결정립의 응집으로 생긴 미세 기공으로 인하여 누설전류가 증가하였다.

#### ABSTRACT

TiN/Ti is the best buffer layer between PZT thin film and Si substrate among the Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, ZrN/Ti. The amorphous PZT films deposited on TiN/Ti buffer layer directly transform into perovskite phase when rapid thermal annealed for 30 sec above 550°C. As Rapid Thermal Annealing(RTA) temperature increased, the remanent polarization(Pr) and dielectric constant( $\epsilon_r$ ) increased and then showed Pr=21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $\epsilon_r$ =593 when rapid thermal annealed 800°C for 30 sec. On the contrary the leakage current increased with increasing RTA temperature due to the formation of void made by Pb evaporation and grain cohesion.

#### 1. 서 론

최근의 박막 가공 기술 발달로 인하여  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT)의 압전성, 초전성, 강유전성을 이용한 비휘발성 기억소자<sup>1)</sup>, DRAM 캐패시터<sup>2)</sup>, SAW<sup>3)</sup>, 초전 감지 소자<sup>4)</sup> 등 박막 형태의 응용<sup>5)</sup>에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. PZT 박막은 sputtering<sup>6)</sup>, CVD<sup>7)</sup>, Ion beam<sup>8)</sup>, laser ablation<sup>9)</sup>, sol-gel<sup>10)</sup> 등 여러 방법으로 제조되고 있고 각각 장단점이 있다. 이 중에서도 특히 치밀한 양질의 막을 쉽게 만들 수 있는 sputtering 방법은 조성 조절이 어렵다는 단점을 가지고 있으나 최근에는 co-sputtering 방법으로 이러한 문제를 해결하고 있다.

PZT 박막을 이용한 소자의 대부분은 Si 기판 위에 형성되어야 하지만 PZT 박막과 Si 기판 사이의 큰 열

팽창 계수 차이로 인해, 후 열처리시 균열이 발생하고<sup>11)</sup> 전기적 성질에 치명적인 영향을 주게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 PZT 박막과 Si 기판 사이에 확산을 충분히 방지하고 화학적으로 안정하며 접착력이 우수한 완충막을 형성하여야 하는데 현재 대부분의 연구는 Pt 혹은 Pt/Ti 층을 사용하고 있고 다른 완충막에 대한 연구는 거의 진행되고 있지 않다<sup>12)</sup>.

Ti, Zr은 PZT 구성 원소 중의 하나로서 금속 사이의 결합력이 강할 뿐만 아니라 원자 반경이 상대적으로 작은 질소가 결정립계 또는 침입형 격자 위치에 놓이게 되면 불순물의 확산 방지에 크게 기여하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 co-sputtering 방법으로 제조된 PZT 박막에 대해 in-situ로 TiN, ZrN, Ti를 조합한 여러가지의 완충막을 형성시켜 고가의 Pt 완충막을 대신할 새로운

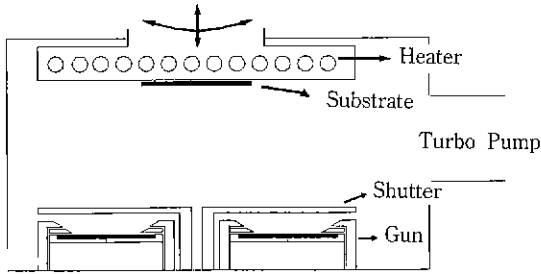


Fig. 1. Schematic diagram of 3-gun magnetron co-sputtering system.

완충막의 실제 응용 가능성을 전기적, 물리적 특성면에서 분석하였다.

### 2. 실험방법

PZT 박막 형성을 위해 Pb(99.99%), Zr(99.9%), Ti(99.9%)을 타겟으로 하는 3-gun magnetron sputtering 장치를 제작하였으며 완충막인 TiN, ZrN 등은 PZT 박막 형성 전에 반응성 스퍼터링으로 실리콘 기판 위에 in-situ로 형성하였다. 스퍼터링 장치는 Fig. 1과 같이 상향 스퍼터링 방식으로 구성되어 있고 타겟과 기판 사이의 거리 및 기판의 회전속도는 증착속도 및 두께 균일성을 최대로 하는 조건으로 실험적으로 도출하였으며 본 실험에서는 거리가 6 cm, 회전속도가 5 rpm으로 하여 3% 이내의 두께 균일성을 유지할 수 있었다. PZT 박막 조성은, Pb는 DC 전원을 그리고 Zr 및 Ti는 RF 전원을 각각 독립적으로 사용하여 Pb, Zr, Ti 각 원소의 증착속도를 측정한 후 Pb : Zr : Ti의 비가 1.2 : 0.52 : 0.48이 되도록 전력을 조절하였다.

Table 1. Kinds of Buffer Layers Deposited Between PZT Film and Si Substrate

Specimen #	Buffer layer
1	Ti(3000 Å)
2	TiN(3000 Å)
3	ZrN(3000 Å)
4	TiN(2500 Å)/Ti(500 Å)
5	ZrN(2500 Å)/Ti(500 Å)

전기적 특성 분석을 위한 시편은 실리콘 기판 위에 완충막 3000 Å, PZT 막 4000 Å을 스퍼터링 방법으로 형성하였고 열처리 후 지름 0.5 mm에 해당하는 알루미늄 전극을 열증착법에 의하여 제작하였다. 시편의 상면화와 미세조직 변화는 XRD와 SEM으로 관찰하였고 누설전류 특성은 HP4140B를 이용하여 측정하였다. 시편의 분극 특성과 유전율은 Sawyer-Tower 회로와 Impedance analyzer를 이용하여 상온에서 10 KHz로 측정하였다. Table 1은 본 실험에서 증착한 완충층의 종류를 정리한 것으로 시편 1-3은 단일 재료층이고 시편 4와 5는 이중층이다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 반응성 가스의 유량비 및 전력에 따른 각 원소들의 증착속도를 나타내었다. 모든 원소에 대해 증착속도는 전력이 증가할수록 직선적으로 증가하였으며 산소 분압이 증가할수록 낮아졌다. 시편내의 위치에 따른 조성변화를 EDS로 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 조성은 유량속도(Ar(18 sccm), O<sub>2</sub>(2 sccm))와 압력(10 mtorr)을 고정한 상태에서, Pb, Zr, Ti 전력을 각각 260

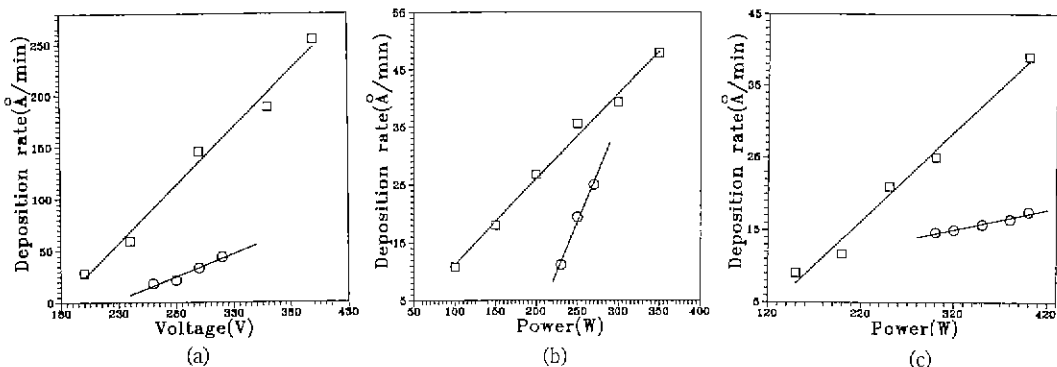


Fig. 2. Variation of deposition rate with power and Ar/O<sub>2</sub> flow ratio (○: Ar (2 sccm)+O<sub>2</sub> (18 sccm) 10 mtorr, □: Ar (18 sccm)+O<sub>2</sub> (2 sccm) 10 mtorr). The element target is (a) Pb (b) Zr (c) Ti.

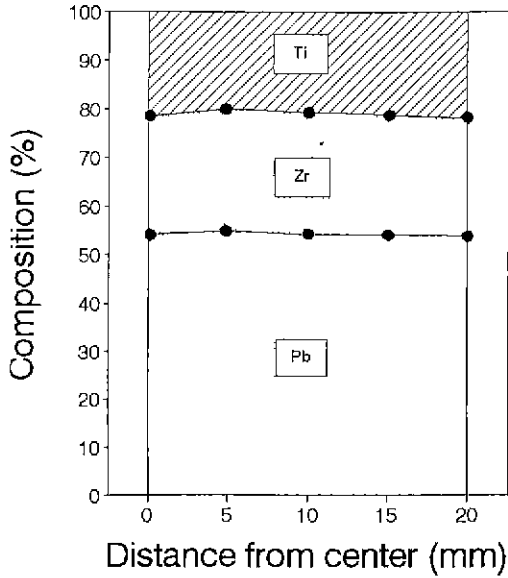


Fig. 3. Composition uniformity within specimen by EDS analysis (Pb : Zr : Ti ≈ 1.2 : 0.52 : 0.48).

V, 290 W, 380 W로 하여 증착속도가 90.7 Å/min, 39.3 Å/min, 36.2 Å/min이 되도록 한 것으로 시편 전영역이 거의 균일한 조성이었다고 이 조성은 증착속도 비율과 거의 동일하게 1.2 : 0.52 : 0.48 근방이 됨을 알 수 있었다.

Table 1에 정리된 완충막과 PZT 박막을 Table 2의 스퍼터링 조건으로 형성시킨 후 700°C 산소분위기에서 1시간 열처리한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 대부분의 PZT 박막은 열처리 동안에 떨어져 나가거나 균열이 발생하였으며 이중 가장 좋다고 생각되는 TiN/Ti 완충막을 사용한 경우(Fig. 4(f))에도 미소 균열을 발견할 수 있었다. Fig. 5는 TiN/Ti의 완충막을 사용한 경우 열처리하기 전과 열처리한 후의 단면 SEM 사진으로 열처리를 하게 되면 PZT 입자의 성장과 더불어 Ti와 TiN 계면 사이에서 박분리 현상이 일어남을 볼 수 있다. 이러한 박분리 현상으로 인한 미소 균열은, 증착시 기판 가열을 함으로써 줄일 수 있었고 스퍼터링중 아르곤과 산소의 유량비율 9 : 1에서 1 : 9로 하여 산소의 분압을 크게 증가시키자 완전히 제거되었다. 이 결과로부터, 금속 타겟을 이용하여 스퍼터링할 때 산소의 분압이 낮으면 증착된 PZT 막내의 산소 함량이 불충분하게 되어, 산소분위기 후 열처리시 산소를 흡수하면서 부피 팽창이 일어나 미소 균열이 발생함을 알 수 있었고, 이것은 후열처리 분위기 기를 산소, 공기 그리고 Ar 분위기로 하여 산소 함량을 줄임에 따라 미소 균열이 줄어드는 것으로 확인할 수

Table 2. Sputtering Conditions of Buffer Layer and PZT Film

Film	Gas Flow (sccm)	Pressure (mtorr)	Power (Watt)	Depo. Rate (Å/min)
Ti	Ar(25)	10	400	122
TiN	Ar(18) + N <sub>2</sub>	17	120	81
ZrN	Ar(15) + N <sub>2</sub>	16	150	30
PZT	Ar(18) + O <sub>2</sub> (2)	10	Pb 260 V	90.7
			Zr 290 W	39.3
			Ti 380 W	36.2

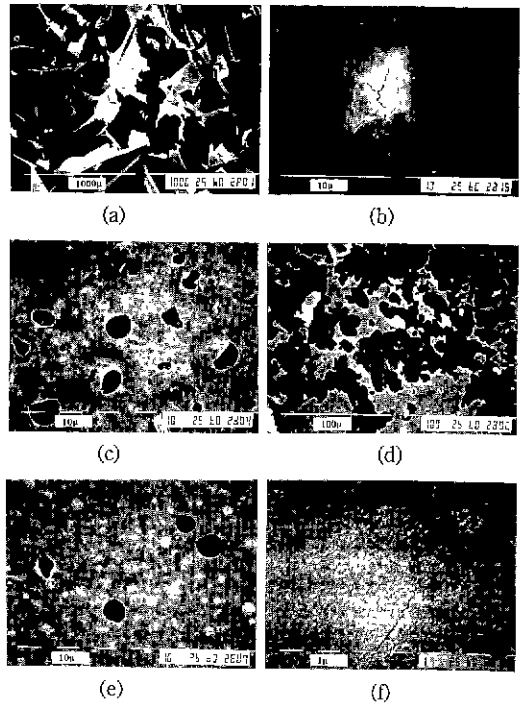


Fig. 4. Scanning electron micrographs of PZT films annealed at 700°C for 1 hour in oxygen ambient. The films deposited on (a) S<sub>1</sub> (b) Ti (c) ZrN (d) TiN (e) ZrN/Ti (f) TiN/Ti.

있었다. Fig. 6은 증착시 기판 가열을 350°C로 하고 Ar/O<sub>2</sub> 비율을 1 : 9로 하여 PZT 막을 형성시킨 후 앞서와 같이 열처리를 한 후의 SEM 사진으로 미소 균열은 전혀 볼 수 없었다. 그러나 미소 기공들이 많이 관찰되었다.

할로젠 램프를 이용하여 산소분위기하에서 Fig. 7와 같이 7가지의 온도에 대해 PZT 박막을 금속 열처리한 결과 앞서의 미세 기공 발생을 방지할 수 있었다. Fig. 8은

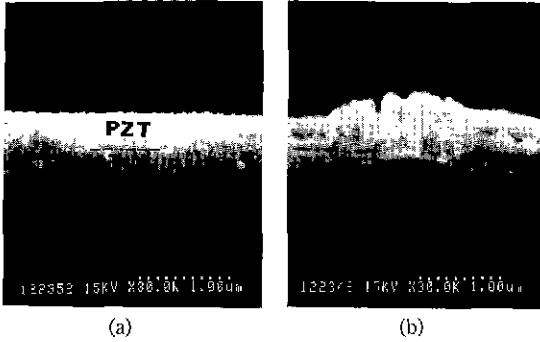


Fig. 5. Cross-sectional SEM micrographs of PZT film deposited on TiN/Ti buffer layer (a) as deposited (b) annealed at 700°C for 1 hour in oxygen ambient.

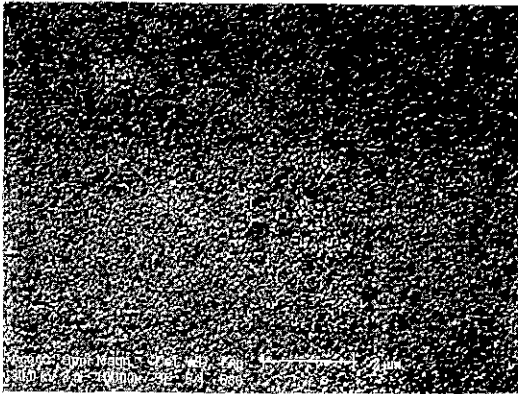


Fig. 6. Scanning electron micrograph of PZT film annealed at 700°C for 1 hour in oxygen ambient. The film deposited on TiN/Ti buffer layer at substrate temperature of 350°C and gas flow of Ar (2 sccm)/O<sub>2</sub> (18 sccm).

열처리 후 PZT 박막내의 조성 변화를 EDS로 관찰한 결과로, 급속 열처리한 시편의 경우(Fig. 8(b)~(g))에는 로에서 장시간 열처리한 경우(Fig. 8(h))보다 Pb의 손실이 적은 것으로 나타났으며 따라서 로에서 열처리하면 Pb 증발에 의해 미세 기공이 나타나게 되었다고 생각할 수 있다.

급속 열처리 후 XRD로 결정 분석을 하여 Fig. 9와 같은 결과를 얻었다. 관찰로에서 열처리를 하면 열처리 온도를 높임에 따라서 비정질에서 넓은 온도 구간에 걸쳐 pyrochlore상을 거쳐 perovskite상으로의 상변태가 이루어진다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는, PZT 박막을 50°C 간격으로 온도를 올리면서 30초간 급속 열처리를

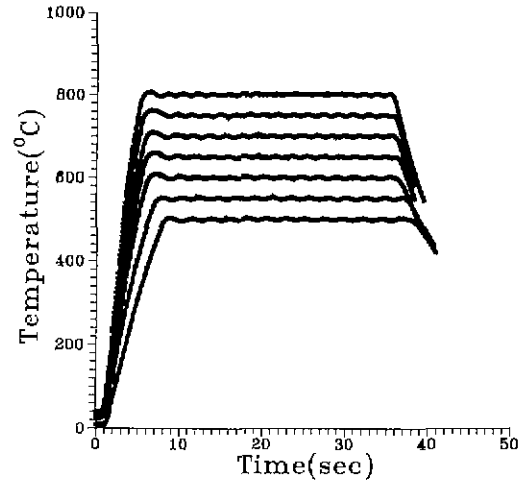


Fig. 7. Temperature profile during rapid thermal annealing.

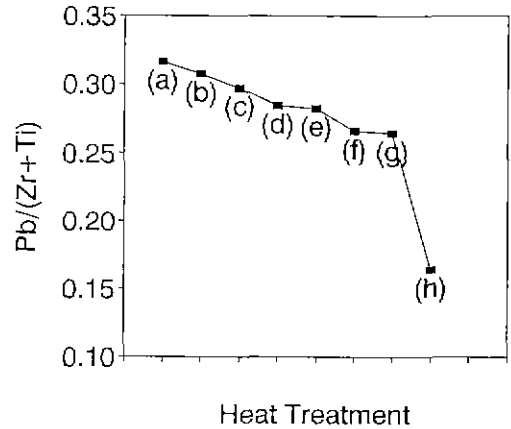


Fig. 8. Variation of Pb/(Zr+Ti) ratio with annealing condition ((a) as deposited and rapid thermal annealed at (b) 550°C (c) 600°C (d) 650°C (e) 700°C (f) 750°C (g) 800°C for 30 sec and (h) furnace annealed at 700°C for 1 hour).

행한 결과 비정질에서 perovskite상으로 직접 상전이를 하였다. Fig. 10은 급속 열처리하기 전과 550°C, 650°C, 750°C에서 30초간 급속 열처리를 한 후의 SEM 사진으로 온도가 증가함에 따라 결정립들이 응집됨을 알 수 있다. Fig. 11은 이들 시편에 대한 누설전류 특성을 나타낸 것으로 열처리 온도가 높아질수록 누설전류가 증가하는 경향을 알 수 있다. 특히 관찰로로 장시간 열처리한 경우(Fig. 11(e))에는 급속 열처리한 경우(Fig. 11(b)~(d))보다

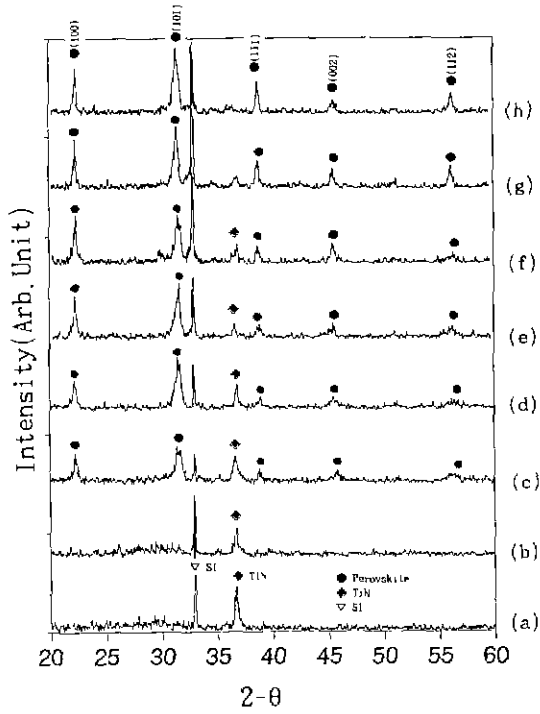


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of PZT films (a) as deposited and rapid thermal annealed at (b) 500 °C (c) 550°C (d) 600°C (e) 650°C (f) 700°C (g) 750°C (h) 800°C for 30 sec.

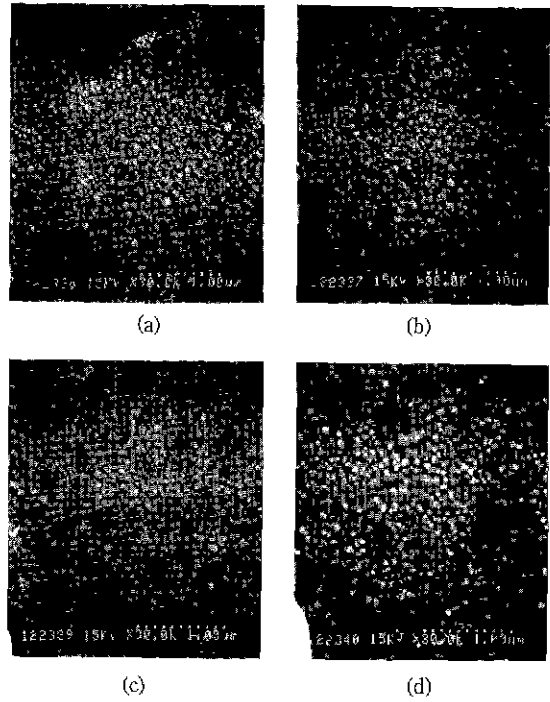


Fig. 10. Scanning electron micrographs of PZT films. (a) as deposited (b) RTA 550°C 30 sec (c) RTA 650°C 30 sec (d) RTA 750°C 30 sec.

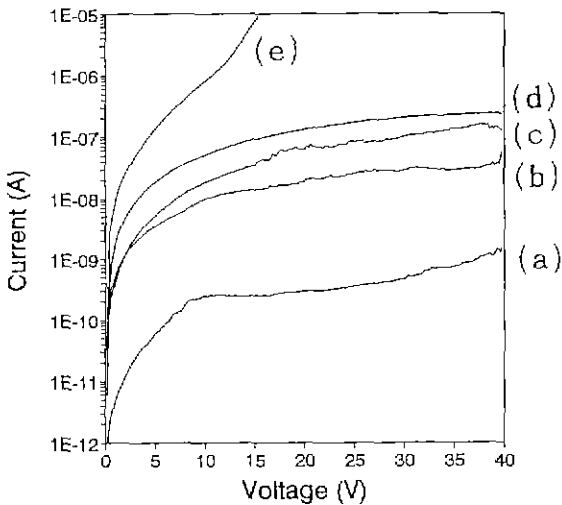


Fig. 11. Leakage current measurements. (a) as deposited (b) RTA 550°C 30 sec (c) RTA 660°C 30 sec (d) RTA 750°C 30 sec (e) Furnace 700°C 1 hour

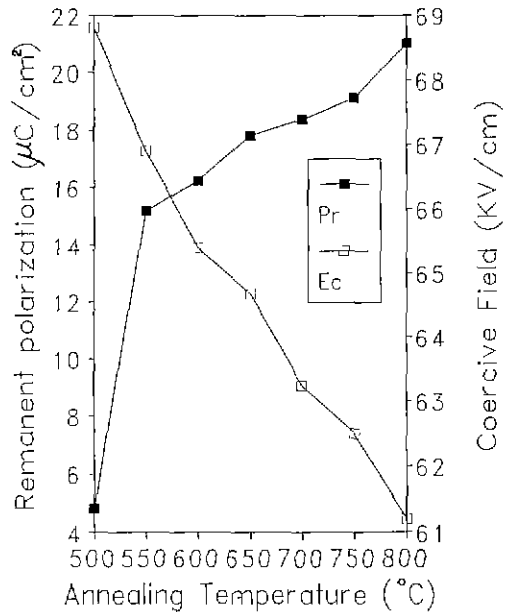


Fig. 12. Variation of Pr, Ec with RTA temperature.

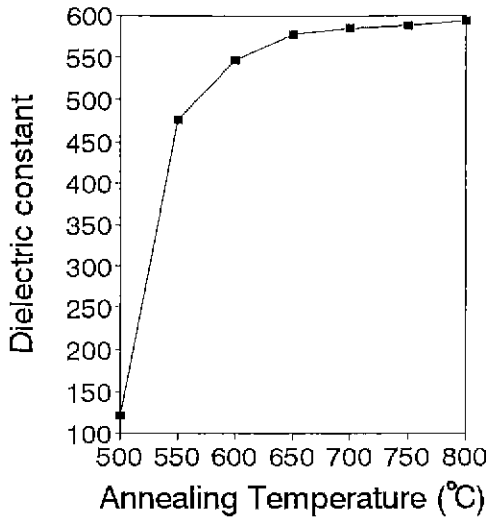


Fig. 13. Variation of dielectric constant with RTA temperature.

누설전류가 크게 높아지는 것으로 나타났다. 고상 소결법에 의해 형성된 시편에서도 열처리 온도가 높아짐에 따라 Pb의 기공율이 증가하여 누설전류가 커진다고 보고된 바 있다.

급속 열처리 온도에 따라서 전류분극(Pr)과 보전력(Ec)은 Fig. 12와 같이 변화였다. 급속 열처리 온도를 증가시키면 perovskite상이 형성되는 550°C부터 Pr값이 급격히 증가하였고 Ec값은 점차 감소하여 누설 전류 특성과는 대조적으로 온도를 높일수록 메모리 소자로서의 응용에 대한 특성이 개선되었다. 유전율의 열처리 온도에 따른 변화는 Fig. 13에서 보듯이 온도를 높임에 따라 perovskite상이 생기는 550°C부터 유전율이 급격하게 증가하였으나 650°C 이상에서 열처리하면 증가 양상은 상당히 완만해졌고 이때  $\tan\delta$  값은 대략 0.025로 일정하였다. 급속 열처리를 800°C에서 30초간 열처리할 때 유전율 593, 전류 분극값 21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 얻었다.

#### 4. 결 론

Si 기판과 PZT 박막 사이에 Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, ZrN/Ti 완충막을 사용한 결과 TiN/Ti이 최적의 완충막임을 알았고 미소 균열 방지를 위해서 PZT 박막 형성시 기판 가열과 산소 가스를 충분히 넣어주는 것이 중요한 것으로 나타났다. 관상로서 열처리하는 것과는 대조적으로 급속 열처리를 하면 Pb의 증발이 방지되어 조성이 거의 일정하였고, 550°C 이상의 온도에서 30초간

열처리하면 비정질에서 perovskite상으로 직접 상전이함을 EDS 분석과 XRD로부터 알 수 있었다. 급속 열처리 온도를 올림에 따라, perovskite상이 점차 안정화되어 유전율과 전류 분극값과 점차 커졌으며 800°C에서 30초간 열처리할 때 유전율 593, 전류 분극값 21  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였으나 Pb 증발과 결정립들간의 응집으로 인하여 누설 전류가 점차 증가하였다.

#### 후 기

본 연구는 RETCAM의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 본 연구비 지원에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. S. Sinharoy, H. Buhay, D.R. Lampe and M.H. Franco-mbe. "Integration of Ferroelectrics Thin Films into Nonvolatile Memories," *J Vac. Sci. Technol A*, **10**(4), 1554-1561 (1992).
2. J. Carrano, C. Sudhama, V. Chikarmane, J. Lee, A. Tasch, W. Shepherd and N. Abt, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM applications," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **38**(6), 690-703 (1991).
3. R. Srivastava and A. Mansingh, "Effect of Substrate on the Surface Acoustic Wave Transduction on PZT Thin Film," *Ferroelectrics*, **108**, 21-26 (1990).
4. M. Ivey, S. Mancha and R. Carter, "Optical Information Storage and Charge Traps in PZT Thin Films," *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **38**(4), 337-343 (1991).
5. G.H. Haertling, "Ferroelectric Thin Films for Electronic Applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 414-420 (1991).
6. E.S. Ramarkrishnan and W.Y. Howng, "Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(1), 69-74 (1992).
7. D.A. Richaradson, C.J. Kuo, S.K. Dey and W.T. Petuskey, "Deposition and Characterization of Thin Film Ferroelectric PZT Phases by Plasma Assisted CVD," *Ceramic Transactions*, **25**, 195-202.
8. A. Kingon, M. Ameen, O. Auciello, K. Gifford, H. Alshareef, T. Graettinger, S.H. Rou and R. Hren, "Processing-structure Relations for Ferroelectric Thin Films Deposited by Ion Beam Sputter Deposition," *Ferroelectrics* **116**, 35-49 (1991).
9. K.S. Grabowski, J.S. Horwitz and D.B. Chisey, "Pulsed Laser Deposition of Oriented  $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ ," *Ferro-*

- lectrics*, **116**, 19-33 (1991).
10. B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillian, C.A. Paz de Araujo and J.F. Scott, "Process Optimization and Characterization of Device Worthy Sol-Gel Based PZT for Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, **112**, 329-351 (1990).
  11. T.S. Kalkur, G. Argos and L. Kammerdiner, "Characteristics and Metal/PZT/p-Si MIS Capacitors," *MRS Symposium Proceedings*, **200**, 313-318 (1990).
  12. N.R. Parikh, J.T. Stephen, M.L. Swanson and E.R. Myers, "Study of Diffusion Barriers for PZT Deposited on Si for Non-Volatile Random-Access Memory Technology," *MRS Symposium Proceedings*, **200**, 193-198 (1990).