

Pt/Ti/Si 기판위에 형성시킨 PZT 박막의 특성

황유상 · 백수현 · 백상훈 · 박치선 · 이재평* · 최진석** · 정재경** · 김영남** · 조현준***

한양대학교 재료공학과,

*호남대학교 전자공학과

**삼성전자 반도체부문 기술연구소

***산업기술정보원

Characterizations of Sputtered PZT Thin Films on Pt/Ti/Si Substrates.

Yoo-Sang Hwang, Su-Hyon Paek, Sang-Hun Paek, Chi-Sun Park, Jae-Pyung Mah*,
Jin-Seog Choi**, Hyun-Choon Cho***

Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.

**Dept. of Electronic Eng. Ho Nam Univ.*

***Sam-Sung Semiconductor R & D Center.*

****Korea Institute of Industry & Technology Information.*

초 록 Pb(Zr₃₂, Ti₆₈)O₃인 composite ceramic target을 사용하여 R. F. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 기판온도 300°C에서 Pt/Ti/Si 기판위에 PZT 박막을 증착하였다. 페로브스카이트 PZT 박막을 얻기 위하여 PbO 분위기에서 로열처리를 행하였다. 하부전극으로 Pt를 사용하였으며 Pt(205 Å)/Ti(500 Å)/Si 및 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/Si 기판을 준비하여 Pt 두께와 Ti 층의 영향을 고찰하였다. 로열처리시 Pt의 두께가 1000 Å일지라도 산소의 확산을 방지할 수 없었고 또한 Ti 층이 산소의 sink로 작용함으로써 이를 가속화하였다. Ti층의 상부는 산소의 확산으로 인하여 TiOx층으로 변태하였고 하부는 in-diffused Pt와 함께 실리사이드층을 형성하였다. TiOx층의 형성은 PZT층의 방향성에 영향을 주었다. 유전상수(10kHz), 누설전류, 파괴전압, 잔류분극 및 항전계는 각각 571, 32.65 μA/cm², 0.40MV/cm, 3.3 μC/cm², 0.15MV/cm이었다.

Abstract On Pt/Ti/Si substrates, PZT thin films are deposited at 300°C by rf magnetron sputtering using a Pb(Zr₃₂Ti₆₈)O₃ composite ceramic target. To obtain, the stable phase, perovskite structure, furnace annealing technique had been employed in PbO ambient for the 550°C-750°C temperature ranges. On Pt(250 Å)/Ti(500 Å)/Si, Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/Si substrates, effects of Ti layer and Pt thickness are studied. Though thickness of the Pt layer is 1000 Å, oxygen diffusion is not prevented and accelerated by Ti layer acting for oxygen sink sites during furnace annealing. The upper Ti layer is transformed into TiOx by oxygen diffusion and lower Ti layer into silicide with in-diffused Pt. The formation of TiOx layer seems to affect the orientation of the PZT layer. Furnace annealed film shows ferroelectric and electrical properties with a remanent polarization of 3.3 μC/cm², coercive field of 0.15MV/cm, ε=571 (10kHz), leakage current 32.65 μA/cm², breakdown voltage of 0.40MV/cm.

1. 서 론

강유전체 박막은 강유전성외에 초전성 및 압전성의 성질을 포함하는 독특한 특성으로 인해 전기광학 셔터, 초전 센서, 전기광학 디스플레이, 비휘발성 기억소자, TIR스위치, 압전 공진자, 고유전 캐퍼시터 등과 같은 광범

위한 분야에 적용할 수 있어 많은 관심의 대상이 되고 있다^{1),2)}. 더우기 최근에 들어 고유전상수를 이용한 ultra large scale integration (ULSI)급 dynamic random access memory (DRAM)와 P-E 이력특성을 이용한 non-volatile ferroelectric RAM(NVFRAM), ferroelectric memory FET(FEMFET) 등의 기억소자에

적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3),6)}.

페롭스카이트(perovskite) 구조를 가진 BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, PLZT 등은 다양하고 우수한 성질을 지닌 물질로서 bulk 상태에서 이미 많은 연구가 되어왔다. 특히 PZT는 조성에 따라 다소 차이는 있지만 비교적 높은 유전상수($\sim 10^3$)와 큐리온도(230~490°C)를 갖고 있고 switching 특성이 좋아 초고속 소자로의 응용이 가능하며, Zr/Ti 조성비와 소량의 제3성분 첨가에 의한 여러가지 강유전 특성 및 특정 성분(La, Bi, Sn, Ba)의 첨가에 의해 투명한 강유전체를 얻을 수 있어 보다 많은 응용범위를 갖고 있다^{7),8)}. 그러나 Pb의 휘발성이 크기 때문에 박막성장 과정에서 필연적으로 수반되는 Pb 휘발로 박막의 조성이 불균일하게 될 뿐만 아니라 Pb/(Ti+Zr), Zr/Ti의 화학량론적 제어가 어렵고 기판과의 계면반응에 의한 특성저하가 문제점으로 제시되고 있다^{9),10)}. 강유전체 박막의 여러 특성은 모두 전기적 특성에 기인하므로 전기적 특성을 측정하기 위한 하부전극은 필수적이고 특히 DRAM, FRAM 적용을 위하여 bare Si, Pt, ReO₃, RuO₃, silicide, TiNx, ZrNx, ITO 등의 하부전극에 대하여 연구가 진행되고 있다^{12),14)}.

본 연구에서는 낮은 증착속도, 박막 표면의 결함 생성 및 타겟과 박막의 조성차 등의 문제점을 안고 있지만¹⁵⁾ 비교적 화학량론적 제어가 용이하고 낮은 온도에서도 증착이 가능한 R. F. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 PZT 박막을 증착하였고 특히 ULSI급 DRAM용 고 유전박막을 목적으로, 여러가지 조성중에서 유전상수가 가장 큰 morphotropic phase boundary(MPB)인 Zr/Ti=52/48의 composite ceramic target을 사용하였다¹⁷⁾. 하부전극은 전도성이 좋고 제작이 간편하며 PZT 박막과 반응이 거의 없을 뿐만 아니라 안정성이 있는 Pt 층을 사용하였다¹²⁾. 그러나 비교적 낮은 온도(200-600°C)에서 Pt-실리사이드가 형성되고 Pt표면의 Si이 산소와 반응하여 SiO₂ 층을 형성한다는 보고가 있어^{12),16)} 이에 따른 정전용량의 감소를 방지하고자 Ti층을 buffer층으로 사용한 Pt/Ti/Si 기판을 준비하였다. 페롭스카이트 PZT 형성시 Pb휘발을 방지하기 위하여 PbO 분위기에서 로열처리를 실시하여 후속열처리에 따른 Pt/Ti/Si 기판에서의 상형

성 및 계면반응과 이에 따른 전기적 특성을 측정하여 차세대 256M DRAM급 이상의 고 유전박막으로 적용하기 위한 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

그림 1은 실험과정을 개략적으로 나타낸 실험 순서도이다. 본 실험에 사용된 기판은

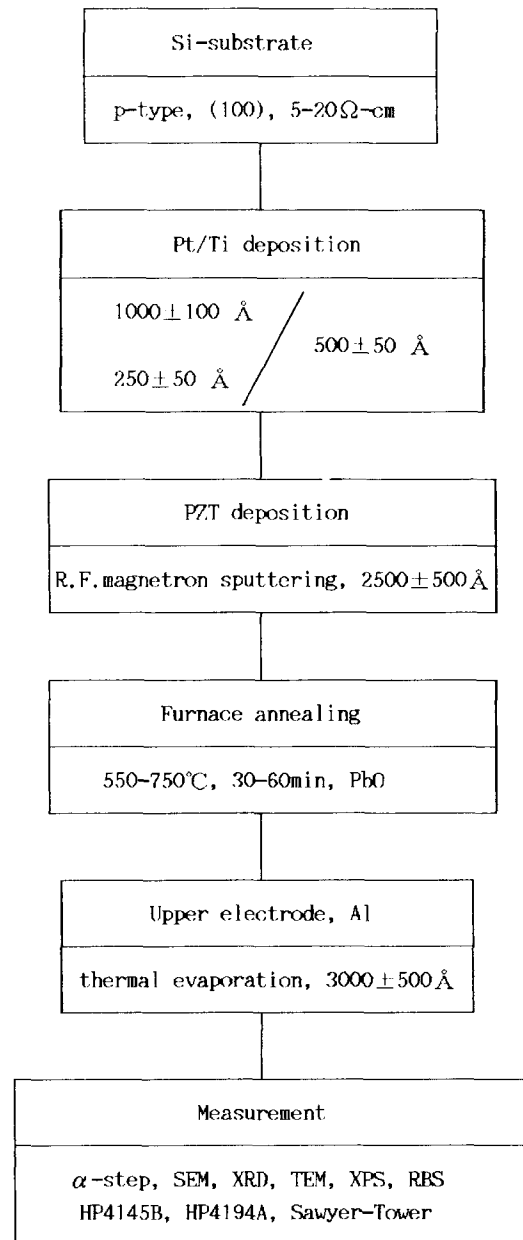


Fig. 1. Flow chart of experiments

비저항이 $5\text{--}20\ \mu\Omega\text{-cm}$ 인 p-형(100) Si웨이퍼 위에 Ti을 DC스퍼터링법으로 $500\pm 50\ \text{\AA}$ 증착시킨 후 Pt를 증착한 Pt/Ti/Si 기판이다. Pt 두께에 대한 영향을 알아보기 위하여 DC 스퍼터링법으로 Pt를 $250\pm 50\ \text{\AA}$, $1000\pm 100\ \text{\AA}$ 증착하였다. 타겟은 Zr/Ti의 몰비가 52/48인 composite ceramic target(순도 99.9%, CERAC)을 사용하였다. 이는 이 조성이 여러가지 조성중에 유전상수가 가장 크다고 알려져 있는 정방정과 능면정의 상경계(morphotropic phase boundary, MPB) 부근으로서 특히 ULSI급 DRAM용 캐퍼시터에 적용하기 적합한 조성이라고 생각되기 때문이다. PZT 박막은 R. F. 마그네트론·스퍼터링 방법으로 증착하였다. 예비실험을 통한 최적의 스퍼터링 압력인 $3\times 10^{-4}\text{ torr}$ 에서 약 30분에서 1시간 정도의 예비스퍼터링을 통하여 타겟 표면의 불순물 제거 및 플라즈마를 안정화시킨 후 셔터를 열어 스퍼터링을 실시하였다. 4시간 동안 스퍼터링하여 약 $2500\ \text{\AA}$ 두께의 PZT 박막을 얻었다. 스퍼터링 조건을 표1에 나타내었다. 안정상인 페롭스카이트 구조를 얻기 위하여 PbO 분위기에서 $550\text{--}750^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 로열처리를 행하였다.

Table 1. Typical sputtering conditions for PZT thin film depositions.

| target | PZT composite ceramics(Zr/Ti=52/48) |
|---------------------------|-------------------------------------|
| target size | $\phi=3\text{inch}$ |
| background pressure | $4\times 10^{-4}\text{ torr}$ |
| sputtering pressure | $3\times 10^{-4}\text{ torr}$ |
| sputtering ambient | 100% Ar |
| substrate temperature | 300°C |
| rf power | 120W(2.63W/cm ²) |
| target-substrate distance | 4cm |

PZT 박막의 두께는 mechanical stylus profiler(Tencor, α -step 200)로 측정하였고 이를 scanning electron microscopy(SEM) 단면사진으로 확인하였다. 후속열처리에 따른 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku RAD-C, Ni filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation)를 이용하였다. PZT 박막내의 조성 균일성과 기판과의 계면반응을 관찰

하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 하였다. 본 연구에서는 적당한 표준시편이 없어 correction factor를 구할 수 없었으므로 정량분석은 하지 못했고 다만 각 성분 원소들의 깊이에 따른 분포상황의 변화를 측정하는데만 사용되었다. Pb_{4f} , Zr_{2p} , Ti_{2p} , O_{1s} , Pt_{4f} , Si_{2p} spectra를 중심으로 depth profile를 실시하였다. As-deposited 상태의 조성은 Rutherford back scattering spectroscopy(RBS) 분석을 통하여 확인하였다. Scanning electron microscopy(SEM) 및 scanning transmission electron microscopy(STEM)로 증착박막과 기판 사이의 계면반응 여부를 확인하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 99.99%의 Al을 소스로 사용하여 열진공증착법으로 $4\times 10^{-4}\text{ torr}$ 에서 지름 1mm인 Al 점전극을 PZT박막위에 약 $3000\ \text{\AA}$ 증착하여 알루미늄-강유전체-백금 구조의 평행판 캐퍼시터를 제조하였다. Al 전극은 금속 마스크를 이용하여 형성시켰다. 전류-전압 특성은 semiconductor parameter analyzer(HP4145B)를 사용하여 측정하였다. 유전상수는 impedance/gain-phase analyzer(HP4194A)를 사용하여 0 bias에서 0.2Vrms의 Oscillation level를 인가하여 1kHz-10kHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 이력 특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 60Hz의 주파수에서 측정하였다. 60Hz의 특정함의 의미는 없고 고주파에서 측정할 경우 에너지 손실에 의한 열화(degradation)가 발생하여 정확한 강유전특성을 얻을 수 없기 때문에 일반적으로 60Hz에서 측정한다. 이때 사용한 표준 캐퍼시터(Yokogawa HP)의 정전용량은 $0.01\ \mu\text{F}$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상형성

그림 2는 Pt($250\ \text{\AA}$)/Ti($500\ \text{\AA}$)/Si 기판위에 PZT 박막을 약 $2500\ \text{\AA}$ 증착한 후 로열처리를 행한 경우의 XRD 분석결과이다. As-deposited 상태에서 $2\theta=30^\circ$ 부근에 broad한 peak가 관찰되는데 이는 기판온도 약 300°C 에서 PZT 박막을 증착하였기 때문에 저온에서 생길 수 있는 $\alpha\text{-PbO}_2$, PbO, TiO_2 및 ZrO_2 와 같은 결정립의 존재에 기인한 것으로 보인다⁷⁾. 550°C 부터 페롭스카이트상이 형성되기

시작하였고 준안정상인 pyrochlore상과 안정상인 페롭스카이트 상이 혼재하고 있다. 600°C에서 안정상인 페롭스카이트 상만이 존재함을 볼 수 있으나 650°C에서 peak의 강도가 더욱 증가하는 것으로 보아 650°C에서 페롭스카이트 상으로 변화가 완료된 것으로 보인다. 또한 열처리시 기판의 peak가 관찰되지 않는 데 이는 상부층의 결정화에 기인한 것으로 보인다. 750°C에서 peak들이 분할되는 경향을 볼

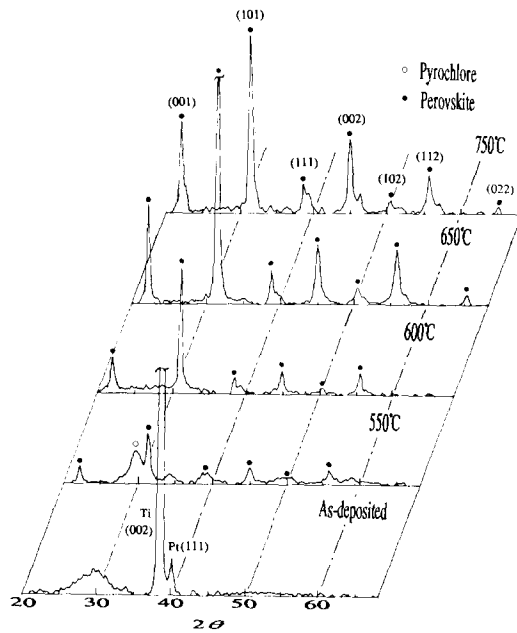


Fig. 2. X-ray diffraction peaks of PZT thin films deposited on Pt(250 Å)/Ti/Si substrate at various furnace annealing temperatures for 30min.

수 있다. 그림 3은 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/Si 기판위에 PZT 박막을 증착한 후 로열처리를 행한 경우의 XRD 분석결과이다. As-deposited 상태에서 Pt=250 Å과는 달리 pyrochlore PZT상만이 관찰된다. 이는 정확한 원인을 규명하지는 못했으나 Pt/MgO 기판인 경우 같은 온도에서 Pt의 두께에 따라 페롭스카이트 PZT와 pyrochlore PZT의 상대적인 비가 변화한다는 보고를¹⁸⁾ 고려해 볼 때 Pt 층의 두께와 관련이 있는 것으로 보인다. 기판은 Ti(003), Pt(111) peak만 주 peak로 관찰되는 것으로 보아 Ti가 [001]방향으로 Pt가 [111]방향으로 우선 성장한 것으로 보인다. 이는 Pt의 (111)면이 Ti의 (0001)면과 마찬가지로

close-packed plane일 뿐만 아니라 대칭성이 같고 $a_{(Ti)} = 2.9512 \text{ \AA}$, $\sqrt{2} \cdot a_{(Pt)} = 2.7747 \text{ \AA}$ 로서 Ti의 [010]방향과 Pt의 [110] 방향의 lattice mismatch가 매우 작기 때문에 가능하다고 생

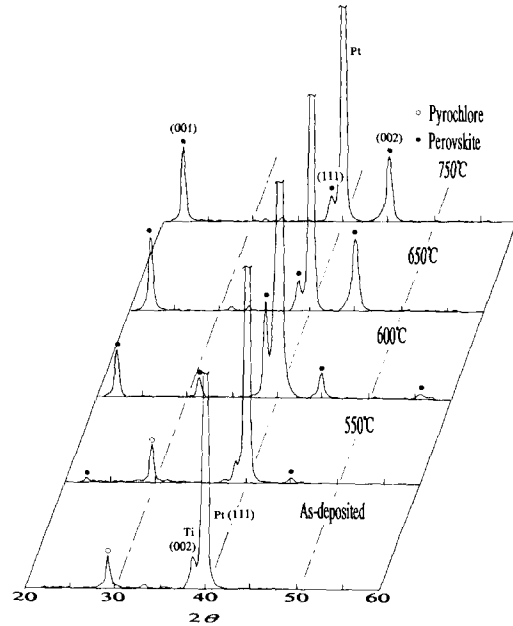


Fig. 3. X-ray diffraction peaks of PZT thin films deposited on Pt(1000 Å)/Ti/Si substrate at various furnace annealing temperatures for 30min.

각된다. Pt=250 Å인 경우와는 달리 Ti(001)보다 Pt(111)의 강도가 더욱 큰 데 이는 Pt 층의 두께 증가에 기인한 것이다. 550°C에서 페롭스카이트 PZT가 생기기 시작하였으며 600°C에서 Pt=250 Å과는 달리 PZT(111)이 주 peak로 관찰되는데 이는 Pt(111)/sapphire(0001) 기판인 경우 능면정 PZT(90/10)의 [110] 방향과 Pt의 [110] 방향의 lattice mismatch가 5.0% 정도로 작아 PZT가 [111] 방향으로 우선 성장한다는 기존의 보고⁽⁵⁾⁽²²⁾와 마찬가지로 PZT가 [111] 방향으로 우선 성장한 것을 보여준다. 따라서 그림 2에서 볼 수 있듯이 Pt=250 Å인 경우와 같이 페롭스카이트 PZT peak 강도가 randomly oriented bulk PZT와 같은 양상을 보이는 것은 열처리시 계면 반응이 발생하여 Pt 층이 방향성을 유지하지 못하기 때문이라고 생각된다. 650°C에서 주 peak의 방향이 (001) 방향으로 바뀌고 있는데 이는 온도가 증가함에 따라 계면

반응이 발생하여 Pt 기판에 영향을 주었기 때문이라고 생각된다.

3-2. 계면반응

그림 4는 Pt(250Å)/Ti(500Å)/Si 기판 위에 PZT 박막을 약 2500Å 증착한 후 로열처

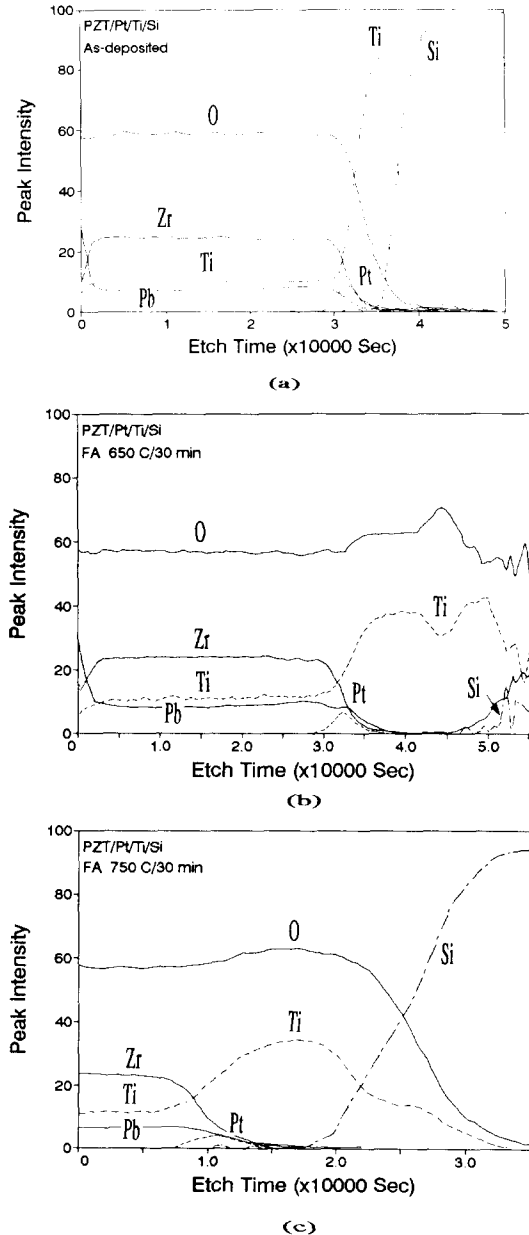


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) depth profiles of PZT thin film on Pt(250Å)/Ti/Si substrate.

- (a) As-deposited.
- (b) Furnace annealed at 650°C for 30min.
- (c) Furnace annealed at 750°C for 30min.

리를 행한 경우의 온도에 따른 XPS 분석 결과이다. As-deposited 상태에서 PZT 박막 내의 Pb, Zr, Ti 및 O가 균일하게 분포하고 있고 기판의 Pt와 Ti 층이 안정하게 유지되고 있음을 볼 수 있다. 650°C인 경우, PZT 박막 내의 조성이 균일하게 분포되어 있으나 산소의 확산을 방지하지 못하여 산소가 Ti층과 반응하여 TiO_x층이 형성되고 하부의 Ti 층의 일부는 Si와 반응하여 Ti-실리사이드를 형성한 것으로 보인다. 750°C인 경우 Pt의 상호확산이 관찰되고 소량의 Ti이 PZT층으로 out-diffusion된 것으로 보인다²⁰⁾. 이러한 Ti의 확산으로 인해 PZT의 조성이 정방정계 영역으로 이동하여 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 peak가 분할된 것으로 보인다. 또한 TiO_x층의 두께는 650°C와 큰 변화는 없는데 이는 이미 생긴 TiO_x층이 산소의 확산을 억제시키기 때문이라고 생각된다¹⁹⁾. Pt/Si 기판인 경우에는 열처리시 Pt-실리사이드가 형성되고 Pt 표면의 Si이 산소와 반응하여 SiO₂층이 생겨 전체 정전용량을 크게 감소시킨다는 보고가 있다¹⁶⁾. Ti 층을 Pt와 Si 사이에 첨가함으로써 Si이 Pt의 표면까지 확산하지 못하였고 Pt와 PZT사이에 유전율이 낮은 절연층의 형성은 방지할 수 있었다. 그러나 Ti층이 산소의 sink로 작용하여 많은 양의 산소가 in-diffusion하였다. 이러한 산소의 확산으로 Ti층이 TiO_x로 변태하였고 XRD 결과에서 예측할 수 있었듯이 Pt층의 방향성에 영향을 준 것으로 생각

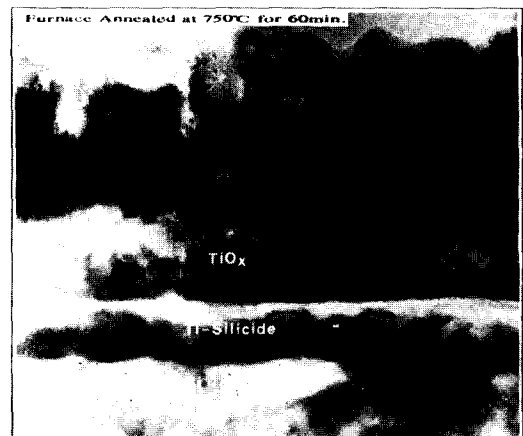


Fig. 5. Cross-sectional view of PZT thin films furnace annealed at 750°C for 60min on Pt(250Å)/Ti/Si substrate by scanning transmission electron microscopy(STEM)

된다. 이러한 산소의 확산은 Pt/Ti의 두께비가 감소할수록 Pt층에 큰 영향을 줄 것이다. 계면상태를 확인하기 위하여 750°C에서 60분 동안 로열처리를 실시하여 STEM으로 단면을 관찰하였다. 이를 그림5에 나타내었다. XPS 결과에서 예측할 수 있었던 산소의 확산에 의한 TiO_x층과 하부 Ti층에 의한 Ti-실리사이드층을 관찰할 수 있으며 Pt가 응집화된 것을 관찰할 수 있다. 이는 Pt의 입계를 통한 Ti의 out diffusion에 기인한 것으로 보인다. TiO_x층은 Pt 전극의 하부에 존재하므로 전기적 특성 측정시 직접적으로 전체적인 정전용량을 크게 저하시키지는 않을 것으로 예상되나 DRAM에 적용하기에는 바람직한 구조가 아니다. 그림 6은 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/

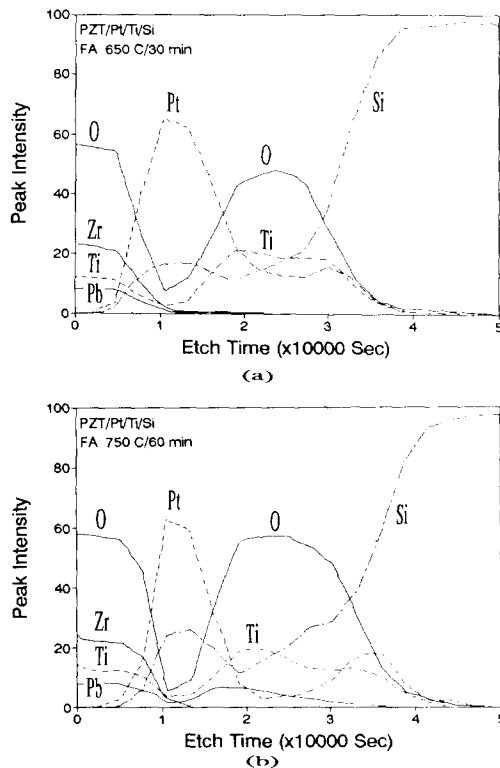


Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) depth profiles of PZT thin film on Pt(1000 Å)/Ti/Si substrate.

(a) Furnace annealed at 650°C for 30min.

(b) Furnace annealed at 750°C for 60min.

Si 기판위에 PZT 박막을 증착한 후 로열처리를 행한 경우의 온도에 따른 XPS 분석결과이다. 650°C에서 30분간 열처리한 경우 Pt의

두께가 1000 Å 일지라도 산소의 확산을 방지하지 못하여 TiO_x층이 형성되었으며 Pt내의 산소량이 Pt 250 Å인 경우에 비해 상대적으로 작음을 볼 수 있다. 또한 Pt 250 Å인 경우보다 Pt/Ti의 두께비가 커져 Pt층에 대한 산소 확산의 영향이 작아 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 Pt 250 Å인 경우는 달리 Pt층의 방향성에 미치는 영향이 작아 서로 다른 양상을 나타내는 것으로 보인다. Pt의 일부가 Si계면으로 확산해 들어가 하부 Ti층과 함께 (Pt, Ti)-실리사이드를 형성한 것으로 보인다. 750°C에서 60분간 열처리한 경우에 TiO_x층에 의해 확산이 방지되고 있어 큰 변화는 없으나 Pt의 in diffusion과 Si의 out-diffusion이 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 계면상태를 확인하기 위하여 SEM 및 TEM으로 단면을 관찰하였다. 그림 7은 650°C에서 30분간 열처리한

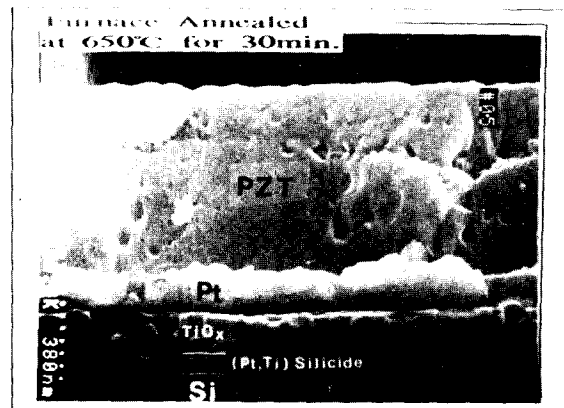


Fig. 7. Scanning electron microscopy(SEM) micrographs of cross-sectional views of PZT thin films furnace annealed at 650°C for 30min.

경우의 SEM사진이다. PZT 박막내의 void가 관찰되고 있는데 이는 스퍼터링 조건, 열처리 시 산소의 기동 및 온도, 화학조성 등 여러가지 인자가 존재하여 정확한 원인을 규명하지는 못하였다. 그림8은 750°C에서 60분간 열처리한 경우의 TEM단면사진이다. XPS 분석결과 예측되는 층들이 관찰되고 있으며 TiO_x층내에 식출물이 관찰되고 있다. 이는 그림4에서 볼 수 있듯이 TiO_x층내에 Pt층이 포함되어 있고 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 보아 초기에 Pt가 Ti층으로 확산해 들어가다가 Ti층이 산소와 반응함으로써 일부의 Pt

는 온도가 증가할수록 in-diffusion하여 (Pt, Ti)-실리사이드를 형성하고 일부는 석출물의 형태로 존재하는 것으로 보인다. 그림9는 as-deposited상태의 PZT박막의 정량적인 조성분석을 위한 RBS분석결과이다. As-deposited상



Fig. 8. Cross-sectional view of PZT thin films furnace annealed at 750°C for 60min on Pt(1000Å)/Ti/Si substrate by scanning transmission electron microscopy (STEM)

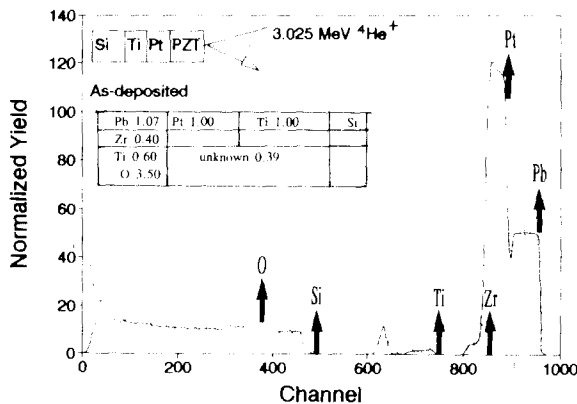


Fig. 9. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) spectrum of PZT thin films as-deposited on Pt(1000Å)/Ti/Si substrate.

태에서 $Pb/(Zr+Ti)=1.07$ 로서 Pb의 결핍은 보이고 있지 않으며 $Zr/Ti=40/60$ 로서 Ti-rich 현상이 나타나는데 이는 본 실험조건에서 Ti의 스퍼터링 효율이 Zr보다 크기 때문이다. 또한 Pt층과 Ti층의 내부에 소량의 미지 성분들이 포함되어 있는 것을 관찰할 수 있는데 이들은 스퍼터링시의 Ar기체에 의한 것으로 보인다. 산소가 Si보다 바깥층에 존재하지만 Si보다 원자량이 작아 Si의 spectra와 중복되고 강도의 차이도 크게 나타나지 않아 산소의 비율은 다른 성분에 비해 약간의 오차가 더 있을 수 있다.

3-3. 전기적 특성

Pt두께가 1000Å이고 PZT 박막의 두께가 2500Å인 경우 650°C에서 30분간 열처리한 시편에 대하여 전기적 특성을 측정하여 보았다. 그림10은 HP4145B로 측정한 I-V특성이다. 디바이스의 동작전압이 1-3V임을 감안하여 2.5V에서 흐르는 전류를 누설전류, $1\mu A$

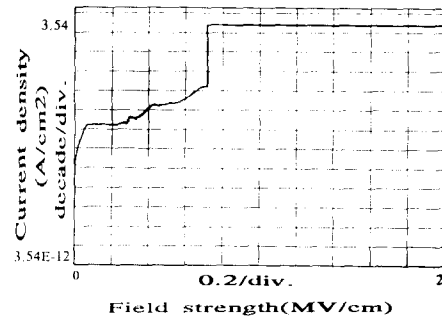


Fig. 10. Current and voltage relations for PZT thin films furnace annealed at 650°C for 30min.

의 전류가 흐를 때의 전압을 파괴전압으로 정의하였을 때 누설전류와 파괴전압은 각각 $32.65\mu A/cm^2$, $0.40MV/cm$ 로서 256M DRAM급의 기준치인 $1.67 \times 10^{-7} A/cm^2$ 에는 미치지 못하고 있다. 일반적으로 유전체의 에너지 간극은 수 eV이기 때문에 전기전도는 추가로 유입되는 캐리어가 없으면 일어날 수 없다. 즉 전기전도가 일어나려면 캐리어가 절연체 내부에서 발생(bulk-limited processes)하거나, 금속 전극으로부터 유입(injection-limited processes)되어야 한다. 따라서 로열처리인 경우에 산소의 in-diffusion으로 인해 PZT 박막내의 산소공공이 생기게 되고 PZT박막의 전도

기구에 기여하여 I-V특성을 저하시킬 것으로 생각된다. 이렇게 큰 누설전류는 PZT 박막의 신뢰성 및 재현성에 크게 영향을 미치므로 메모리 분야와 같이 신뢰성과 재현성이 요구되는 분야에 응용하기 위하여는 반드시 개선해야 할 문제이다. 그림11은 HP4194A를 사용하여 상온에서 1-10kHz 주파수 범위에서 측정된 유전상수 값이다. 1kHz, 10kHz에서 각각 618, 571로서 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하고 있는데 이는 주파수 증가에 따라 out-of-phase term이 증가하기 때문

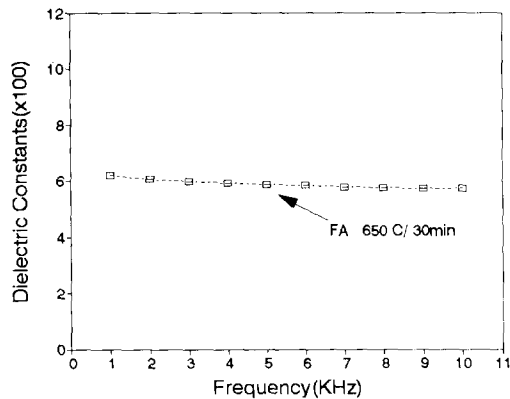


Fig. 11. Dielectric constant for various frequencies at room temperatures.

이다 유전상수 618(1kHz)을 환산하면 $2.19 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로서 우수한 값을 나타내고 있으나 역시 256M DRAM에서 요구되는 $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ²¹⁾에는 미치지 못하고 있다. 또한 박막의 두께를 더욱 감소시켜야 하므로, 강유전체 박막의 두

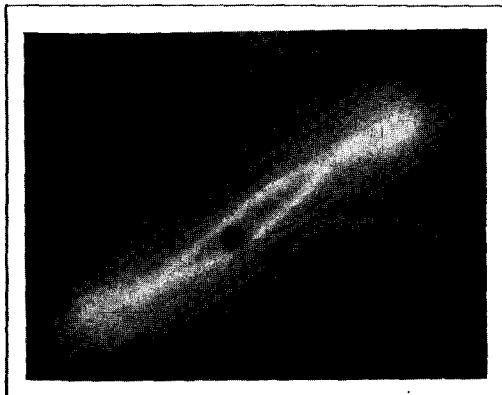


Fig. 12. Hysteresis loops of PZT thin film furnace annealed at 650°C for 30min at room temperature (60Hz)

께가 얇아질수록 유전상수가 감소한다는 일반적인 사실을 감안해 볼 때 그리 만족스러운 값은 아니다. 그림12는 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 상온에서 60Hz의 주파수를 사용하여 측정된 이력곡선이다. 잔류분극(P_s), 항전계(E_c), 최대분극(P_m)은 각각 $3.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 0.15MV/cm, $14.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

4. 결 론

스퍼터링 방법으로 증착 후 로열처리에 의해 페롭스카이트 PZT 박막을 형성시킬 경우 550°C부터 페롭스카이트상이 형성되기 시작하고 650°C일 때 완전히 페롭스카이트 PZT로 변태하였다. 이때 Pt의 두께가 1000Å 일지라도 산소의 확산을 방지하지 못하였으며 Ti층의 상부는 TiO_x , 하부는 (Pt, Ti)-실리사이드 층으로 변태하였다. TiO_x 층의 형성은 PZT 박막의 성장방향에 영향을 주었고 Pt/Ti의 두께비가 감소할수록 현저하였다. 또한 Pt/Ti의 두께비는 PZT 박막의 방향성에 영향을 주었다. 누설전류, 파괴전압은 $32.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 0.40MV/cm이었고 유전상수(10kHz), 잔류분극, 항전계는 각각 571, $3.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 0.15MV/cm이었다.

참 고 문 헌

1. G. H. Haertling, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 49, No3, p.414-420(1991)
2. G. H. Haertling, in Ceramic Transactions, Vol.25, edited by A. S. Bhalla, K. M. Nair, (proc. of the symp. on ferroelectric films held during the 93rd annual meeting of the American Ceramic Society in Cincinnati, OH, (1991), p.1-18
3. S. K. Dey, C. K. Barlingay, J. J. Lee, Integrated Ferroelectrics, Vol. 1, p.181-194 (1992)
4. T. Hase, T. Shiosaki, J. J. of Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p.2159-2162(1991)
5. T. Okamura, M. Adachi, J. J. of Appl. Phys., Vol. 30, No. 5, p.1034-1037(1991)
6. S. T. Hsu, I. H. Kalish, Integrated Ferroelectrics, Vol. 2, p.179-195(1992)
7. B. Jaffe, W. R. Cook, Piezoelectric Ceramics, p.135-183, Academic press(1971)

8. S. K. Dey, R. Zuleeg, *Ferroelectrics*, Vol. 108, p.37-46(1990)
9. C. K. Kwoh, S. B. Desu, in *Ferroelectric thin films*, edited by E. R. Myers and A. I. Kingon(*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 200, Pittsburgh, PA, 1990), p.83-89.
10. E. S. Ramakrishnan, W. Y. Hwang, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. A10, No. 1, p.69-73, (1992)
11. A. Okada, *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, No. 8, p. 4495-4499(1978)
12. P. D. Hren, S. H. Rou, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 2, p.311-325(1992)
13. K. F. Etzold, R. A. Roy, in *Ceramic Transactions*, Vol. 25, edited by A. S. Bhalla, K. M. Nair(proc. of the symp. on ferroelectric films held during the 93rd annual meeting of the American Ceramic Society in Cincinnati, OH, 1991), p.399-411
14. R. Takayama, Y. Tomita, *J. Appl. Phys.*, Vol.65, No. 4, p.1666-1670(1989)
15. Y. Sakashita, T. Ono, *J. Appl. phys.* Vol. 69, No. 12, p.8352-8357(1991)
16. S. Matsubara, T. Sakuma, in *Ferroelectric Thin Films*, edited by E. R. Myers and A. I. Kingon(*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 200, Dittsburgh, PA(1990), p.243-253
17. C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual, *J. Appl. Phys.*, 72(2), p.864-873(1992)
18. K. Kugimiya, I. Veda, in *Ferroelectric Thin Films II*, edited by E. R. Myers and A. I. Kingon(*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, Massachusetts, 1991), p.179-184
19. R. Bruchhaus, D. Pitzer, in *Ferroelectric Thin Films II*, edited by E. R. Myers and A. I. Kingon(*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, Massachusetts, 1991), p.123-128
20. T. C. Tisone, J. Drobek, *J. of Vac. Sci. and Technol.*, vol.9, No.1, p.271-275, (1971)
21. NIKKEI MICRODEVICES, 1월호, p.111-116(1992)
22. M. Adachi, T. Matsuzaki, *J. J. of Appl. Phys.*, Vol. 26, No. 4, p.550-553(1987)