

## Reactive sputtering법에 의한 PZT 박막 증착후 냉각시 산소분압의 영향에 관한 연구

이희수, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

## Effects of changing the oxygen partial pressure in cooling after deposition of PZT thin films by reactive sputtering

Hee Soo Lee and Keun Ho Auh

*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 본 연구에서는 금속타겟을 이용한 반응성 스퍼터링법을 이용하여 PZT 박막 증착후 냉각시 산소분압에 따른 박막의 상형성 거동 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 냉각시 산소분압의 감소에 따라 박막 표면의 휘발에 기인하여 표면거칠기는 증가하였고 입성장은 거의 일어나지 않았다. 산소분압이 증가할수록 각형비가 보다 우수한 hysteresis 특성을 얻을 수 있었고 산소분압이 감소함에 따라 remanent polarization과 retained polarization이 감소하였으며, 항전계의 감소가 관찰되었다. 산소분압에 따른 유전율-전압 특성 측정에서 산소분압이 감소함에 따라 internal bias field의 증가가 관찰되었으며, 유전율도 조금씩 감소하였다. Field accelerated retention 시험결과 냉각시 산소분압이 감소함에 따라 nonswitched polarization의 증가가 관찰되었고 bias time이 증가함에 따라 nonswitched polarization이 감소하였다.

**Abstract** We studied the phase formation and the effect of electrical properties of PZT thin films with changing the oxygen partial pressure in cooling after deposition of PZT thin film by reactive sputtering method. The roughness of thin film increased with decreasing the oxygen partial pressure in cooling due to the evaporation on the surface of thin films and the grain size was not changed very much. The hysteresis property of PZT thin film was improved toward having a good squareness with increasing the cooling oxygen partial pressure. We observed the decrease of remanent polarization, retained polarization and coercive field with decreasing the

oxygen partial pressure. Dielectric constant decreased gradually and internal bias field increased in the measurement of dielectric constant-voltage property with decreasing cooling oxygen partial pressure. We observed the increase of nonswitched polarization in the measurement of field accelerated retention and the decrease of nonswitched polarization with increasing the bias time.

## 1. 서 론

근래에 들어 전자 및 전광학적 응용분야에서 소형화, 집적화, 고속화 및 고신뢰성을 위한 박막화가 활발히 진행되고 있으며, 특히 BaTiO<sub>3</sub>, BST, PbTiO<sub>3</sub>, PZT[Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>], PLZT[(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>] 등과 같은 perovskite 구조를 가진 강유전체 박막에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 이중 PZT와 같은 강유전체 박막(ferroelectric thin film)은 강유전체의 고유 특성인 유전성(dielectric), 압전성(piezoelectric), 초전성(pyroelectric), 전기광학성(electro-optic) 효과와 아울러 박막화 기술의 진보에 의해 Table 1 과 같이 다기능성 소자로서 주목받고 있다 [1-3].

PZT 박막은 상온에서 높은 유전율을 갖고 항전력이 작고 잔류 분극이 크며 높은 상전이 온도(360°C 정도)의 장점이 있어 FRAM 이나 ULSI DRAM의 유전체층으로 가장 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 유전 특성이 온도에 민감하고, 누설 전류(leakage current)가 크고 절연 파괴 전압(breakdown voltage)이 낮으며, 잔류 분극이 방치 시간 및 switching 횟수에 따라 감소하는 aging과 fatigue 현상 등이 큰 문제점으로 부각되고 있다[4].

PZT 박막의 제조방법으로는 물리적 증착법인 DC/RF magnetron sputtering, ion beam sputtering, laser ablation 등이 있

며, 화학적 증착법인 sol-gel coating, metal organic deposition 등을 들 수 있다[5,6].

이전까지는 주로 세라믹 target을 이용한 RF Sputtering에 의한 보고가 대부분이었으나 최근에 들어 반응성 스퍼터링법(Reactive sputtering)에 의한 PZT 박막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[7,8].

유전체 박막에서 문제가 되고있는 fatigue, aging, retention, imprint, electrical degradation 등과 같은 열화현상의 원인은 공간전하와 계면의 nonswitching layer로 알려져 있는데 공간전하는 산소공공과 같은 박막내

Table 1  
Application areas for ferroelectric thin films

Properties	Applications
Full hysteresis switch	Nonvolatile memory
Partial hysteresis switch	Analogue switching
High dielectric constant	Dielectric capacitor
Piezoelectricity	Microactuator
Pyroelectricity	Infrared sensor
Electro-optic effect	Electro-optic Waveguide modulator
Acousto-optic effect	Acousto-optic Bragg deflector

에 존재하는 결함등에 의해 생기는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 금속타겟(metal target)을 이용한 반응성 스퍼터링법을 이용하여 PZT 박막 증착후 냉각시 산소분압에 따른 박막의 상형성 거동 및 전기적 특성, 특히 열화 현상에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 박막 증착

본 실험에서는 multi-target을 이용한 reactive sputtering법으로 박막을 증착하였으며, 사용된 장치는 Fig. 1과 같다. 고진공 챔버는 turbomolecular pump와 rotary pump를 이용하여 진공상태를 형성시키고, 기관홀더(substrate holder)는 halogen lamp를 이

용하여 표면온도를 700°C까지 올릴 수 있으며, 기관은 박막 증착시 균질도를 높이기 위하여 회전이 가능하도록 제작되었다. 산화물인 PZT 박막을 얻기 위해 reactive gas인 oxygen을 argon gas와 함께 공급하였으며, 이때 mass flow controller를 이용하여 그 유량을 정밀하게 조절하였다. 사용한 gas는 모두 99.999 %의 고순도 gas를 이용하였다. Cathode에는 세계의 독립된 magnetron이 부착되어 있으며, cathode 표면이 각각 기관에 대해 30°의 각도로 균일한 증착영역을 확대시킬수 있도록 설계되었다. Target은 Pb, Zr, Ti 금속을 이용하였으며, 독립된 power supply를 이용하여 전원을 공급하였다.

본 실험에 사용된 실험 조건은 Table 2와 같으며, PZT 박막 증착시 초기 진공도를  $1 \sim 2 \times 10^{-6}$  torr까지 배기하고 argon gas만을 이용하여 target 표면에 형성된 산화물층을 제거한 후 산소를 혼입하여 pre-sputtering을 40~50분간 행하였다. 박막 증착시의 조성은 Pb, Zr, Ti를 각각 14 W, 36 W, 113 W로 고정하였으며, 냉각시의 산소압은  $10^{-5}$  torr~300 torr로 각각 변화시켰다. 본 실험에 사용한 기관은 MFM(Metal-Ferroelec-

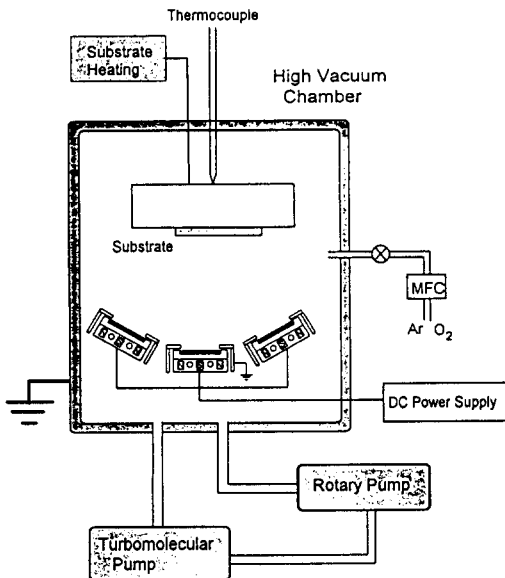


Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputtering system.

Table 2

Typical sputtering conditions

Base pressure	$2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr
Target	3" Pb, Zr, Ti metals
Substrate temperature	550°C
Working pressure	10 mTorr
Ar/O <sub>2</sub> flow ratio	95/5
Power	Pb 14 W
	Zr 36 W
	Ti 113 W
Substrate	Pt/SiO <sub>2</sub> /Si

tric-Metal) 구조의 박막용 기관으로서 비저항이 4~5 Ωcm인 p-type Si(100) wafer 위에 Pt를 증착하여 이용하였다. 하부전극을 증착하기 위해 Si wafer상에 열산화법으로 1000 Å 정도 두께의 SiO<sub>2</sub>층을 형성하고 그 위에 DC-sputtering법에 의해 400°C에서 1000 Å의 Pt 하부전극을 증착하여 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기관을 제조하였다.

또한 전기적 특성을 측정하기 위하여 dot mask를 이용하여 증착된 PZT 박막위에 Pt를 상온증착하여 Fig. 2와 같이 MFM PZT capacitor를 제작하였다.

2.2. 특성 평가

Pt 기관 위에 증착된 박막의 두께는 6328 Å의 파장을 갖는 He-Ne laser ellipsometer 및 SEM 단면사진을 이용하여 측정하였으며, 박막의 결정 구조는 X-ray Diffractometer (MAC science, Cu target, Ni filter), 미세조직은 주사전자현미경(Hitachi, Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였다. 박막의 화학조성은 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy, Microspec)로 분석하였다.

한편, Pt/PZT/Pt 구조를 갖는 MFM capacitor의 C-V (Capacitance-Voltage) 특성 곡선은 HP4192A Impedance Analyzer를

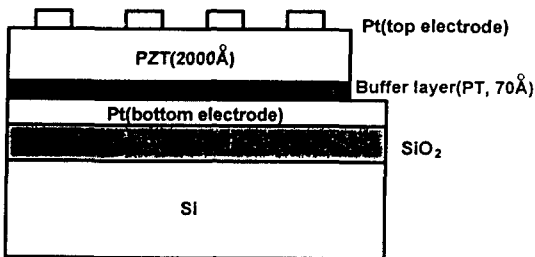


Fig. 2. Structure of MFM (Metal-Ferroelectric-Metal) device.

이용하였으며, OSC level은 100 mV, 측정주파수는 100 kHz로 하였다.

강유전체 박막의 P-E hysteresis loop 및 retention 특성을 측정하기 위해서 Radiant사의 RT-66A를 이용하였다. 이때 Virtual ground mode에서 측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 PZT 박막에서의 냉각시 산소분압에 따른 영향을 고찰하기 위하여 박막 증착시의 조건을 고정시켰으며, 증착 완료후 냉각시 산소분압을 변화시켜 이에 따른 상형성 거동 및 전기적 특성을 관찰하였다.

Fig. 3은 앞의 조건으로 증착하여 얻어진 박막의 냉각시 산소분압에 따른 XRD pattern으로서 모두 [001]로 배향된 PZT 박막을 얻을 수 있었으며, 냉각시 산소분압에 따

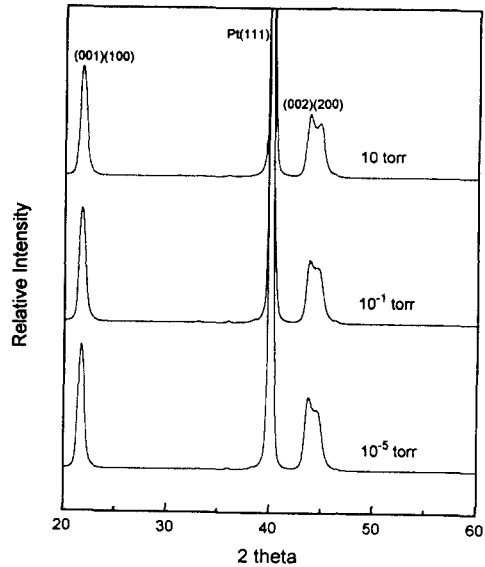


Fig. 3. XRD patterns of PZT (30/70) thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure.

라 XRD pattern의 변화는 나타나지 않았다. 본 연구에서 증착한 PZT 박막은 Zr/Ti비가 30/70로서 tetragonal region에 해당하며, 따라서 [002] peak 위치에서 (002)와 (200)

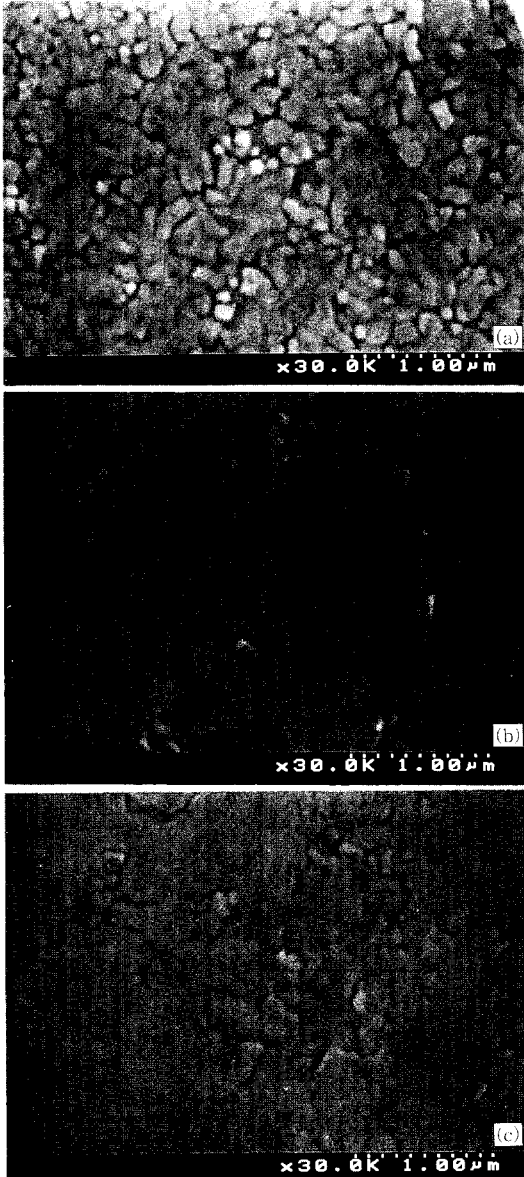


Fig. 4. SEM micrographs of PZT (30/70) thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure of (a)  $10^{-5}$  torr, (b)  $10^{-1}$  torr and (c) 10 torr.

peak로 분리되고 있는 것이 관찰된다.

또한 냉각시 산소분압에 따른 PZT 박막의 표면 미세구조를 SEM에 의해 확인한 결과 Fig. 4에서 보여지듯이 산소분압이 감소함에 따라 박막표면의 Pb 휘발로 인해 표면조도는 증가하는 현상을 보이며, 입자크기는 감소함을 알 수 있다.

냉각시 산소분압에 따른 PZT 박막의 hysteresis 특성 측정결과 Fig. 5와 같이 산소분압이 증가할수록, 각형비가 보다 우수한 hysteresis 특성을 얻을 수 있었다. 산소분압이 낮을수록 이력곡선이 zero bias를 기준으로 비대칭성이 증가하고 있는 것이 관찰되고 있으며 전체적으로 이력곡선이 positive bias 쪽으로 편향되고 있다. 또한, 산소분압이 낮아짐에 따라 remanent polarization 및 saturation polarization이 감소하는 경향이 나타났으며, 이를 정량화한 것을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7은 냉각시 산소분압에 따른 항전계의 변화를 알아보기 위한 것으로 산소분압이 낮아질수록 항전계가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 XRD에서 감지되지 않는 입계

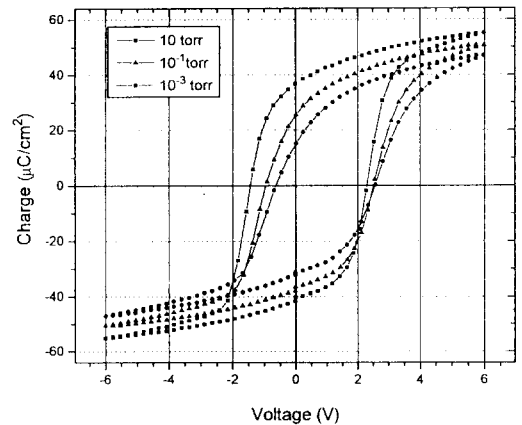


Fig. 5. Hysteresis properties of PZT thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure.

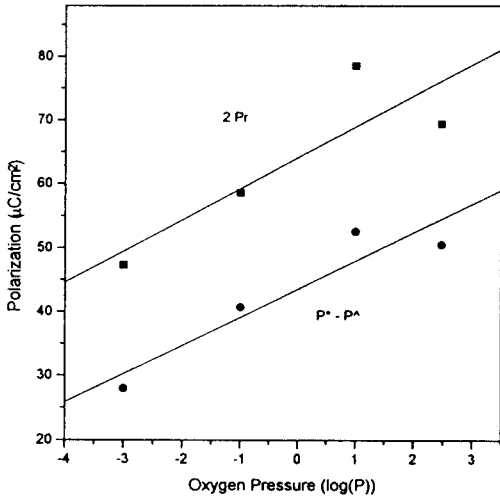


Fig. 6. Polarization of PZT thin films deposited at 550 °C and cooled with various oxygen pressure.

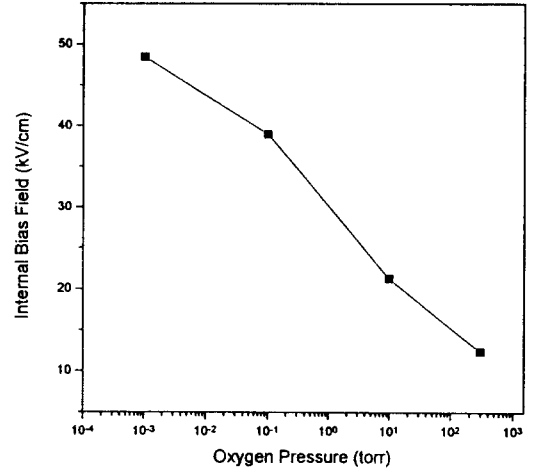


Fig. 8. Internal bias field ( $E_i$ ) of PZT thin films deposited at 550 °C and cooled with various oxygen pressure.

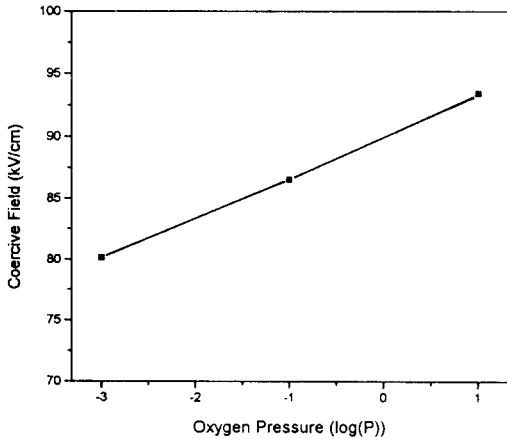


Fig. 7. Coercive field of PZT thin films deposited at 550 °C and cooled with various oxygen pressure.

저유전율상의 증가로 인한 것으로 생각된다. Fig. 8은 산소분압에 따른 internal bias field의 변화로서 산소분압이 감소함에 따라 internal bias field의 증가가 관찰되었다. 여기서 internal bias field는  $(E_{c+} + E_{c-})/2$ 로서  $E_{c+}$ 는 positive bias쪽에서의 항전계이며  $E_{c-}$

는 negative bias쪽에서의 항전계이다. 일반적으로 박막에서 존재하고 있는 internal bias field는 상하부전극의 차이와 박막 내부에 존재하고 있는 결함들의 비정상적인 분포 및 acceptor site와 산소공공의 association에 의한 dipolar-defect complexes에 의해 발생된다고 보고되고 있다[9-12].

다음은 in-situ로 얻은 PZT 박막을 이용하여 650 °C, 산소분위기에서 10분간 열처리한 PZT 박막의 hysteresis 특성을 측정하였다. Fig. 9와 같이 열처리하지 않은 PZT박막의 경우는 hysteresis 곡선이 zero bias를 기준으로 positive bias쪽으로 편향되는 반면 어닐링한 PZT 박막의 경우에는 대칭성이 우수한 hysteresis 곡선을 얻을 수 있었다. 이러한 internal bias field의 감소는 열처리 (annealing)에 의해 박막 내부에 존재하는 산소공공의 감소와 재분포로 인해 나타나는 것으로 생각된다. 따라서 냉각시 산소분압에 따른 internal bias field의 증가는 산소공공의 증가와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단

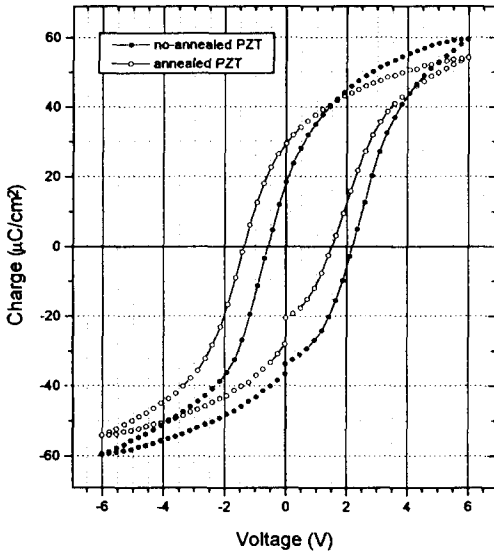


Fig. 9. Hysteresis properties of in-situ PZT thin films and annealed PZT thin films (annealing conditions : 650°C, O<sub>2</sub>, 10 min).

된다. 냉각시 낮은 산소분압에서는 PbO 휘발이 증가할 것으로 예상되어 산소공공과 acceptor site의 증가에 의해 dipolar-defect complexes가 증가하게 된다. 이러한 dipolar-defect complexes는 polarization 방향과 같은 방향을 가질 경우 낮은 에너지 상태로 있게 된다. 이렇게 배향된 dipolar-defect complexes는 domain보다 스위칭 속도가 느리기 때문에 가해진 field에 대해 internal bias field로 작용하게 된다. 또한 산소공공의 비대칭적인 분포는 상하부전극에 대해 다른 공간전하를 형성시키게 되어 internal bias field의 원인으로 작용할 수 있다. 상하부전극의 차이와 공정상의 차이로 인한 일함수의 차이 역시 internal bias field의 원인으로 작용할 수 있으나 열처리하였을 경우에는 internal bias field의 감소가 나타나는 것으로 볼때 상하부전극에서 공정상의 차이에 따른

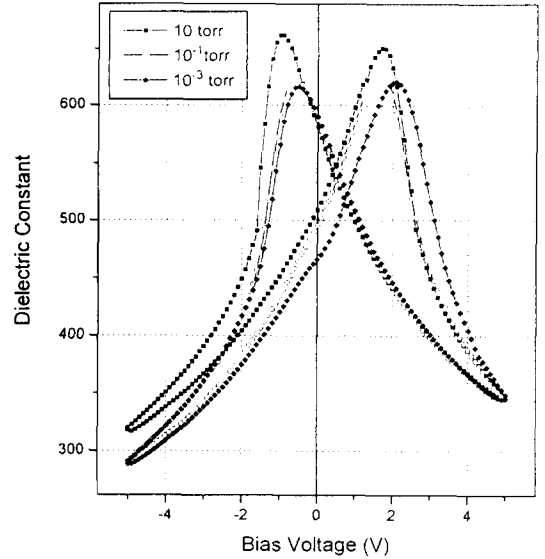


Fig. 10. Dielectric constant versus voltage characteristics of PZT thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure.

영향은 그리 크지 않은 것으로 추정된다. Fig. 10은 산소분압에 따른 유전율-전압 특성으로서, 산소분압이 감소함에 따라 internal bias field의 증가와 유전율이 다소 감소하고 있는 것이 관찰되었다.

다음은 field accelerated retention을 시험하기 위하여 Fig. 11과 같이 retention test signal을 이용하여 시험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 12, Fig. 13과 같다. 먼저 5V로 writing한 후 4V로 reading하였으며 writing과 reading 사이의 시간동안 5V로 bias를 걸어 retention test한 결과, 냉각시 산소분압이 감소함에 따라 nonswitched polarization의 증가가 관찰되었고 bias time이 증가함에 따라 nonswitched polarization의 감소가 나타났다. 이러한 nonswitched polarization의 감소는 positive bias쪽으로 편향된 hysteresis 곡선이 점차 zero bias쪽으로 이

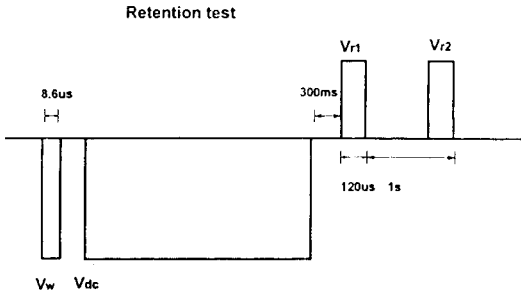


Fig. 11. Pulses for retention test of measuring the degradation of PZT thin films.

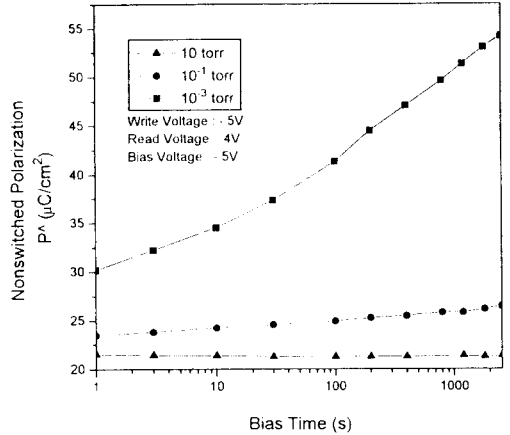


Fig. 13. Non-switched polarization( $P^A$ ) of PZT thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure.

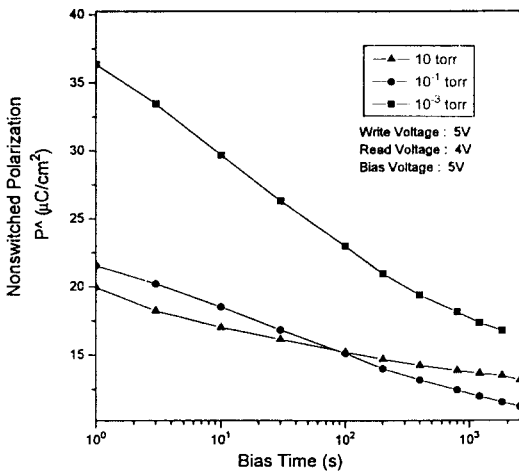


Fig. 12. Non-switched polarization( $P^A$ ) of PZT thin films deposited at 550°C and cooled with various oxygen pressure.

동하는 것을 나타낸다. 본 연구에서 나타난 internal bias field는 하부전극에서 상부전극으로 작용하고 있는데, 상부전극에 positive bias를 걸어줌에 따라 결함상태의 변화에 의해 internal bias field가 감소되는 것으로 생각된다. 이러한 internal bias field의 감소 원인으로서는 두가지 측면에서 생각해 볼 수 있다. 먼저 배향된 dipolar-defect complexes의 방향과 반대방향으로 field를 걸어줌으로써 dipolar-defect complexes의 스위칭을 야

기시켜 internal bias field의 감소를 야기시키는 것과, bias time이 증가함에 따라 스위칭하는 dipolar-defect complexes의 농도가 증가하게 되어 internal bias field가 점차로 감소하게 되는 것을 들 수 있다. 그리고 가해진 field에 의해 박막 내부에 존재하는 결함들의 분포 변화에 의해서도 internal bias field의 변화가 발생할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

반응성 스퍼터링법을 이용하여 PZT 박막을 증착후, 냉각시 산소분압에 따른 박막의 상형성 거동 및 전기적 특성에 대하여 분석, 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 냉각시 산소분압에 따라 PZT 박막의 XRD pattern은 큰 변화가 나타나지 않았으며, 미세 조성에서는 산소분압이 감소함에 따라 표면거칠기가 증가하고, 입자크기가 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 여기에서



냉각시 산소분압 변화는 화학양론적 조성에는 큰 변화가 없으나, 박막 표면의 휘발로 인한 표면거칠기와 입성장에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

2) PZT 박막에서 냉각시 산소분압이 증가함에 따라 각형비가 우수한 hysteresis 특성이 나타났으며 잔류분극과 항전계가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 산소분압의 감소에 따라 입계 저유전율 상의 증가로 인한 것으로 사료된다.

3) 냉각시 산소분압이 감소함에 따라 internal bias field의 증가와 유전율이 다소 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 산소공급과 acceptor site의 증가에 의한 dipolar defect complexes의 증가에 기인된 것으로 판단된다.

4) In-situ로 얻은 PZT 박막과 이를 산소분위기에서 열처리한 PZT 박막의 결과비교에서도 관찰된 것과 같이, 냉각시 산소분압에 따른 산소공공의 증감이 internal bias field, 잔류분극 그리고 nonswitched polarization 등의 특성 변화에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

## References

- [ 1 ] M. Sayer and K. Sreeniras, Science, 247 (1990) 1056.
- [ 2 ] G.H. Haertling, J. Vac. Sci. Technol. A 9(3) (1991) 414.
- [ 3 ] C. Arango and G.W. Taylor, Ferroelectrics 116 (1991) 215.
- [ 4 ] L. Parke and A. Tasch, IEEE circuit and Device Magazine (January, 1990) 17.
- [ 5 ] T. Hase and T. Shiosaki, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B) (1991) 2159.
- [ 6 ] R.A. Roy, MRS Symp. Proc. (1990) p. 91.
- [ 7 ] K. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4112.
- [ 8 ] K.H. Naokichi, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1993) 3021.
- [ 9 ] S. Takahashi, Ferroelectrics 41 (1982) 143.
- [ 10 ] M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 10 (1970) 1236.
- [ 11 ] S. Takahashi and M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) 31.
- [ 12 ] S.C. Lee, Characterization of PZT films for ferroelectric memory, Ph. D Thesis (1993) p. 93.