

2단계 증착법으로 제조된 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 특성

남효진 · 노광수 · 이원종
한국과학기술원 재료공학과

The Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Fabricated by 2-Step Method

Hyo-Jin Nam, Kwang-Soo No and Won-Jong Lee
Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701

(1998년 9월 4일 받음, 1998년 10월 29일 최종수정본 받음)

초 록 금속 타겟들을 이용한 반응성 스퍼터링법으로 460~540°C 범위에서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 PZT 박막을 증착하였다. Perovskite상의 핵형성을 위해 Pb 휘발이 적은 저온(480°C)에서 짧은 시간 동안 PZT 박막을 증착한 후 Pb가 PZT 박막내에 과잉으로 함유되는 것을 억제하기 위하여 증착온도를 증가시켜 박막을 증착하는 2단계 증착법을 사용한 결과 540°C의 고온에서도 perovskite 단일상과 화학양론비에 가까운 조성을 얻을 수 있었다. 2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막은 우수한 전기적 특성을 나타내었으며 후속 RTA 처리로 더욱 특성을 향상시킬 수 있었는데, 17μC/cm²의 잔류분극, 45kV/cm의 coercive field, 그리고 -500kV/cm의 높은 전기장에서 10⁻⁴A/cm²의 양호한 누설전류 특성을 나타내었다.

Abstract The PZT films were deposited on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using multi-target DC magnetron reactive sputtering. The perovskite single phase with the composition close to the stoichiometric one, was obtained even at high substrate temperature of 540°C by 2-step method, which is that PZT film was deposited for a short time at low substrate temperature (480°C) to promote the nucleation of perovskite phase by reducing the volatility of Pb oxide molecules, followed by the deposition at the elevated temperature to suppress the excess incorporation of Pb component in the PZT film. This two-step method, in combination with the RTA treatment, gives rise to good electrical properties of the deposited PZT films: remanent polarization, 18μC/cm²; coercive field, 45kV/cm; leakage current of 10⁻⁴A/cm² at high electric field of -500kV/cm.

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) 박막은 비휘발성 기억소자(FRAM)와 같은 메모리(memory) 소자 뿐만 아니라 초전특성 및 압전특성을 이용한 센서(sensor) 및 기동기(actuator)에 응용하기 위하여 널리 연구되고 있다.^{1,2)} Pt 박막은 고온, 산소분위기에서의 화학적인 안정성과 PZT 박막과의 높은 Schottky 장벽(barrier)으로 인한 양호한 누설전류 특성으로 PZT 박막의 하부전극으로 널리 사용되고 있으며 Ti 박막은 Pt 박막의 접착력을 향상시키기 위하여 많이 이용되고 있다. PZT 박막이 원하는 강유전 특성을 갖기 위해서는 perovskite상을 가져야 하며, 순수한 perovskite상을 얻기 위해서는 박막의 Pb/(Zr+Ti) 비가 1에 가까운 조성이 되어야 한다. 그러나 Pb oxide의 높은 휘발성 때문에 PZT 박막내에 Pb 결핍현상이 발생하기 쉬우며 순수한 perovskite상을 얻지 못하는 경우가 많다. Pb 결핍현상은 PZT 박막의 증착초기에 더욱 심각하게 나타나는데, 이는 Pb oxide의 휘발성이 PZT 표면 위에서 보다 Pt 표면 위에서 더욱 크기 때문이다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 문제를 해결하기 위하여 PZT 박막 증착시 Pb 성분을 과잉으로 공급하는 방법이 연구되어 왔다.³⁻⁷⁾ 그러나 이와 같은 방법으로 PZT 박막

을 증착한 경우, 증착초기 perovskite상의 핵형성은 용이해지나 PZT 박막내의 Pb가 perovskite상의 화학양론비에 비해서 과잉으로 함유되어 PZT 박막의 전기적 특성을 열화시키는 경향이 있었다.^{3,4,6)}

따라서 본 연구에서는 PZT 박막의 증착초기에는 perovskite상의 형성을 용이하게 하기 위하여 Pb 성분의 휘발이 적은 낮은 온도에서 증착하고 그 이후에는 PZT 박막내에 Pb가 과잉으로 함유되는 것을 억제하기 위하여 증착온도를 증가시켜 박막을 증착하는 2단계 증착법으로 PZT 박막을 제조하여 perovskite상의 핵형성을 용이하게 하면서도 박막내 Pb가 과잉으로 함유되는 것을 억제하고자 하였다. 또한 이러한 2단계 증착법에 의해 제조된 PZT 박막의 특성을 증착온도 변화 및 후속 RTA 처리에 따라서 조사하였다.

2. 실험 방법

PZT 박막은 금속 타겟(target)을 이용한 DC 마그네트론 반응성 스퍼터링(magnetron reactive sputtering)법으로 증착하였다. 실험에 사용된 기판은 Pt(150nm)/Ti(20nm)/SiO₂(100nm)/Si이었으며, Ti와 Pt는 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응관 안에서 연속적으로 증착하여 제

조하였다. Ti와 Pt 증착시 반응관의 압력은 각각 3mTorr와 5mTorr였으며 증착온도는 300°C로 하였다. PZT 박막의 조성은 Pb, Zr 및 Ti의 금속 타겟(지름: 3") 각각에 독립적으로 DC power를 인가하여 조절하였으며 증착된 박막의 조성은 MPB(morphotropic phase boundary) 부근의 조성을 갖는 것으로 확인되었다. 증착시 공정압력은 3mTorr로 하였으며 Ar/O₂비는 4/1로 하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 기판은 할로겐 램프(halogen lamp)를 이용하여 가열되었으며 기판온도는 실리콘 웨이퍼(Si wafer)에 열전대(thermocouple)가 박혀있는 TC-wafer(model: P/N 1501A, SensArray Co.)를 이용하여 보정하였다. 2단계 증착법(2 step method)에 의해 PZT 박막 증착할 때 공정온도는 Fig. 1과 같이 변화시켰다. 먼저 480°C 온도에서 5분간 PZT 박막을 증착하여 perovskite상의 핵을 형성한 후, 분당 20°C의 속도로 원하는 온도 T₂까지 기판온도를 증가시켜 135분간 박막을 증착하였다. 증착된 PZT 박막의 두께는 기판온도에 따라 280~340nm 범위의 값을 가졌다.

PZT 박막의 결정구조는 XRD를 이용하여 Bragg-Brentano(θ - 2θ) 방법으로 분석하였으며 조성은 WDS를 이용하여 구하였다. PZT 박막의 전기적 특성 측정을 위하여 PZT 박막 위에 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 상온에서 면적 $1.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 의 Pt dot 전극을 증착하여 MFM(metal-ferroelectric-metal) 구조의 커패시터(capacitor)를 제작하였다. 박막의 누설전류 특성은 HP 4140B pA-meter를 이용하여 측정하였다. 누설전류에 분극 반전전류(switching current)가 포함되지 않도록 하기 위하여 측정전에 측정하는 전계 방향으로 3V의 펄스를 인가하고 30초 동안 유지하였으며 측정시 지연시간(delay time)은 1초, step voltage는 0.2V로 하였다. P-E 이력곡선(hysteresis loop)은 Radiant사의 RT66A를 이용하여

virtual ground mode로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PZT 박막을 증착하는 동안 온도를 변화시키지 않은 경우(1단계 증착법), 증착온도에 따른 PZT 박막의 X-선 회절결과와 양이온 조성비를 Fig. 2에 나타내었다. 480°C에서 증착한 PZT 박막은 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 1.38로 나타나 Pb 성분이 매우 과잉으로 함유되어 있음을 알 수 있다. 반면에 증착온도를 540°C로 올릴 경우, PZT 박막은 perovskite상의 핵생성이 이루어지지 않아 perovskite상이 나타나지 않게 되었으며 Pb/(Zr+Ti) 비도 0.11로 크게 감소함을 볼 수 있다. Pb oxide의 휘발성은 PZT 표면 위에서 보다 Pt 표면 위에서 더 크다고(즉, Pb oxide의 residence time이 PZT 표면 위에서 보다 Pt 표면 위에서 더 작다고) 알려져 있다.^{6,7)} PZT 박막을 540°C의 고온에서 증착한 경우 perovskite상의 핵이 잘 형성되지 않은 것은 Pt 표면위에서의 Pb oxide의 높은 휘발성 때문에 박막 내로의 Pb 함유가 어려워지기 때문이다. 따라서 perovskite 단일상을 얻기 위해서는 증착 초기에 나타나는 Pb 결핍 현상을 억제해야 함을 알 수 있다. 본 연구에서는 Pb oxide의 높은 휘발성을 고려하여 Pb 성분을 충분히 많이(Zr+Ti에 비해 약 10배 정도) 공급하였다. 그럼에도 불구하고 540°C의 기판온도에서는 Pb 성분이 박막에 충분히 함유되지 못해 perovskite상이 형성되지 못하였으며 480°C에서는 perovskite상은 형성되었으나 성장한 PZT 박막은 perovskite상의 화학양론비에 비해서 Pb가 매우 과잉으로 함유되어 있다. 이 과잉으로 함유된 Pb 성분은 PZT 박막의 전기적 특성을 열화시키므로 PZT 박막 증착시 perovskite상으로 성장시키면서도 Pb가 과잉으로 박막 내에 함유되지 않도록 하여야 한다. 그러나 반응성 스퍼터링법으로 PZT 박막을 증착한 경우 perovskite 단일상을 얻는 영역에서는 Pb 성분의 유입량을 변화시켜도 박막의 조성은 거의 변화하지 않았다.^{5,6)}

따라서 본 연구에서는 먼저 저온(480°C)에서 잠시 동안 PZT 박막을 증착하여 perovskite상의 핵생성을 용이하게 한 후, 증착온도(T₂)를 증가시켜 Pb oxide의 휘발을 촉진 시킴으로써 PZT 박막 내의 과잉 Pb량을 조절하고자 하였다. 이와 같은 2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막의 X-선 회절결과는 Fig. 3에 나타내었다. 증착온도 변화에 관계 없이 perovskite 단일상을 얻을 수 있었으며 460°C로 온도를 감소시킨 시편외에는 모든 시편에서 (100) 배향성이 우세하게 나타났다. 증착온도가 460°C로 감소하면 PZT 박막은 다결정 방향으로 성장하려는 경향을 나타내었다. 2단계 증착법으로 PZT 박막을 제조한 경우 일정한 온도에서 증착한 1단계 증착법과는 달리 540°C의 높은 온도에서도 perovskite 단일상을 얻을 수 있었던 것은 증착 초기에는 상대적으로 낮은 온도(480°C)에서 PZT 박막을 증착하여 Pb 휘발을 억제함으로써 perovskite상의 핵생성이 용이해졌기 때문이다. 저온 증착을 통하여 일단 perovskite상의 핵이 생성되면 기판온도가 증가하여 Pb 휘발이 촉진되어도

Table 1. Sputtering conditions of the PZT films

Target power	
Pb	0.6W/cm ²
Zr	2.45W/cm ²
Ti	4.2W/cm ²
Base pressure	<5×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	3mTorr
Ar/O ₂ flow ratio	4/1
Substrate temperature	460~540°C
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si

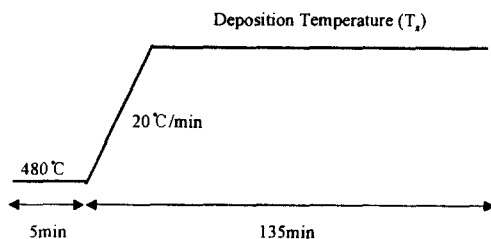


Fig. 1. Temperature profiles of 2-step method.

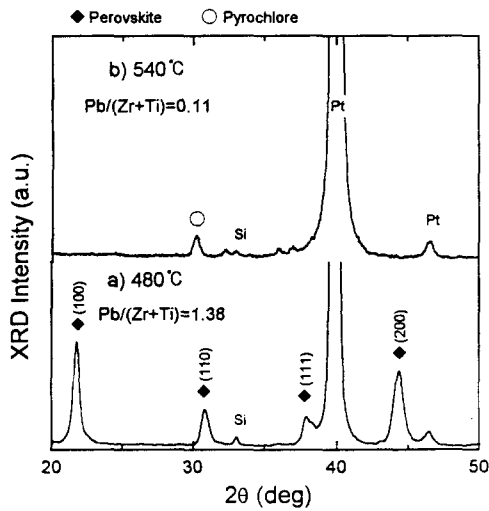


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the PZT films deposited by 1-step method.

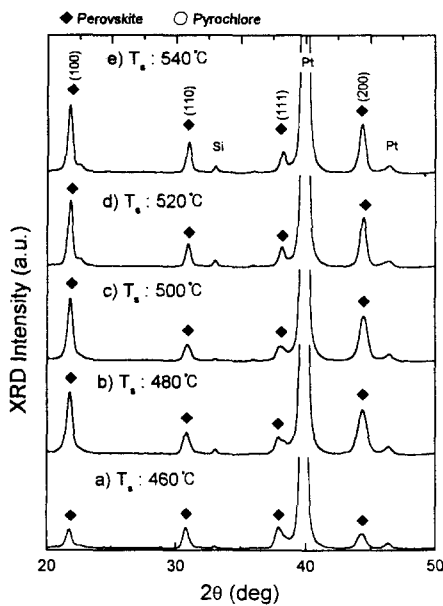


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the PZT films deposited by 2-step method.

PZT 박막은 피로클로르상으로 성장하지 않고 perovskite상으로만 성장한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막의 온도변화에 따른 조성변화와 증착속도를 나타낸 것이다. Zr/Ti비는 온도변화와 관계없이 거의 일정하였으나 Pb/(Zr+Ti)의 비는 460°C에서 1.47이었던 것이 온도증가에 따라 지속적으로 감소하여 540°C에서는 1.1로 거의 perovskite 화학양론비에 가까운 조성비가 되었다. 증착온도 증가에 따라 Pb량이 감소하는 것은 Pb oxide의 휘발이 용이해져 박막내에 Pb가 과잉으로 함유되는 것이 억제되기 때문이다. 또한 이 결과를 통하여 PZT 박막이 perovskite 단일상을 갖는 경우에도 증착조건에 따라서 Pb 조성이 크게 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다. 증착온도가 증가함에 따라 증착속

도도 약간씩 감소하는 경향을 보여준다. 증착온도 증가에 따른 증착속도의 감소는 박막내 Pb 함량의 감소와 박막의 치밀화 때문이라 판단된다.

증착온도에 따른 Pb 함량의 변화가 PZT 박막의 잔류응력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 잔류응력을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 잔류응력은 레이저를 이용하여 웨이퍼의 곡률을 측정하는 방법으로 구하였다. PZT 박막 증착시 기판의 Pt 박막 변형에 의한 잔류응력 측정값의 오차를 제거하기 위해서 본 연구에서는 먼저 PZT 박막을 증착하고 웨이퍼 곡률을 측정한 다음 습식식각법으로 PZT 박막을 제거한 후 웨이퍼 곡률을 측정하여 보정하는 방법을 사용하였다. 박막의 잔류응력(σ_r)은 다음 수식으로 나타내어진다.

$$\sigma_r = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{1}{(R_1 - R_2)}$$

여기서, E_s 와 ν_s 는 각각 Si 기판의 Young 계수와 Poisson 비를 나타내며 t_s 와 t_f 는 각각 기판과 박막의 두께를 나타낸다. 그리고 R_1 과 R_2 는 박막 증착 전, 후의 곡률을 나타낸 것이다.

증착된 PZT 박막은 모두 낮은 인장응력 상태에 있었으며 증착온도가 변화해도 박막의 잔류응력은 거의 변화가 없었다. 그러나 증착된 PZT 박막을 RTA (rapid thermal annealing)를 이용하여 600°C, 산소분위기에서 2분간 열처리한 결과, 박막의 잔류 인장응력은 증가하였는데, 열처리에 의한 응력 증가는 증착온도가 낮은 박막의 경우 더욱 크게 나타났다. PZT 박막의 열처리 온도는 박막의 증착온도에 비해서 높으므로 열처리로 박막이 치밀해져 박막의 인장 잔류응력이 증가하게 되는 것이라 생각된다. 상대적으로 저온에서 증착된 박막은 과잉으로 함유된 Pb가 많고 박막이 치밀하지 못하여 열처리시 더욱 큰 변형을 겪게되며 이로 인해 잔류응력이 더욱 크게 증가된 것으로 판단된다.

일반적으로 PZT 박막은 절연체로 알려져 있지만 박막내에 결함이 존재하면 이것이 donor나 acceptor로 작용하여 자유전자나 공공(hole)을 생성하게 되며 이로 인해 전기저항이 크게 감소하게 된다.^{8,9)} 따라서 본 연구에서와 같이 PZT 박막이 perovskite상의 화학양론비에 비해서 Pb를 과잉으로 함유하게 되면 이로 인해 결함이 발생하여 PZT 박막의 누설전류 특성에 나쁜 영향을 미칠 수 있을 것이다. 증착온도 변화에 따른 Pb 함량의 변화가 박막의 누설전류 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전류-전압(I-V) 특성 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 증착온도가 증가함에 따라 박막의 누설전류는 감소하는 경향을 나타내었으며 증착온도가 낮은 경우 나타났던 hump가 증착온도가 증가함에 따라 나타나지 않게 되었다. 그리고 PZT 박막의 누설전류 특성은 음전계(negative bias)를 가한 경우에 비해서 양전계(positive bias)를 가한 경우 증착온도에 더욱 민감한 것으로 나타났다. 이 결과를 통하여 PZT 박막의 누설전류 특성은 PZT 박막내의 Pb 함량에 크게 의존하며 누설전류 특성을 향상시키기 위해서는 과

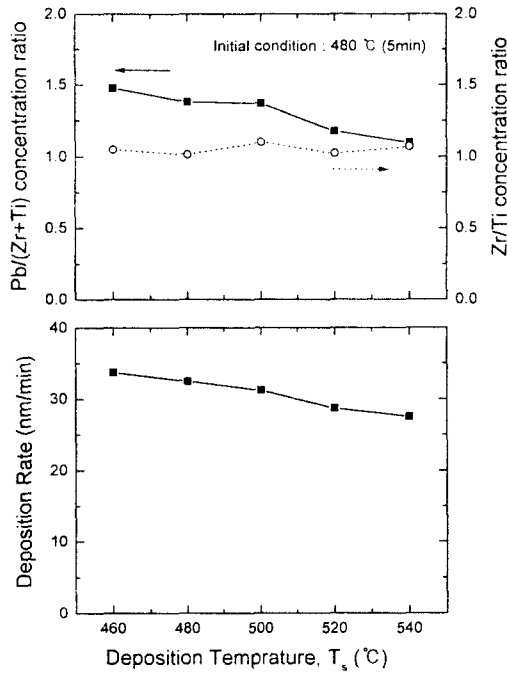


Fig. 4. Pb/(Zr+Ti), Zr/Ti atomic concentration ratios and deposition rates of the PZT films deposited by 2-step method as a function of deposition temperature (T_s).

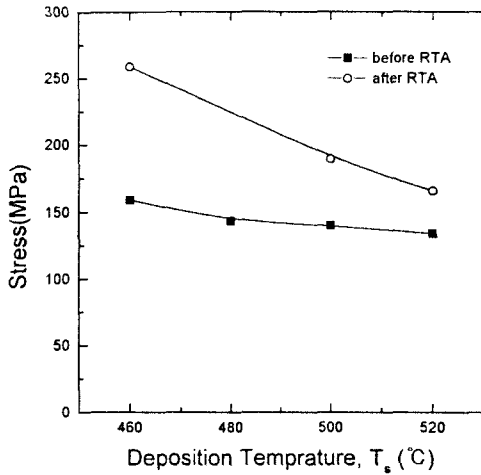


Fig. 5. Residual stresses of the PZT films deposited at 2-step method as a function of deposition temperature (T_s).

이므로 포함된 Pb량을 줄여야한다는 것을 알 수 있다. 과잉으로 함유된 Pb량의 증가에 따른 누설전류 증가 이유는 명확히 알 수 없지만 trap site 및 자유전자의 증가와 관련이 있을 것으로 판단된다.^{8,9)} 과잉으로 포함된 Pb가 결정입계와 같은 결함에 편석(segregation) 되면 이것이 전자나 공공에 대한 trap site로 작용할 수 있을 것이며 또한 격자 내에 위치하면 donor로 작용하여 자유전자(free electron)가 생성될 수 있을 것이다.

Fig. 7은 상부전극 증착 후 600°C에서 2분간 RTA 처리한 PZT 박막의 누설전류 특성을 나타낸 것이다. 460°C에서 증착한 PZT 박막의 경우에는 RTA 처리에 의하여 박막의 누설전류 특성이 향상되었으며 RTA 처리전에 나타났던

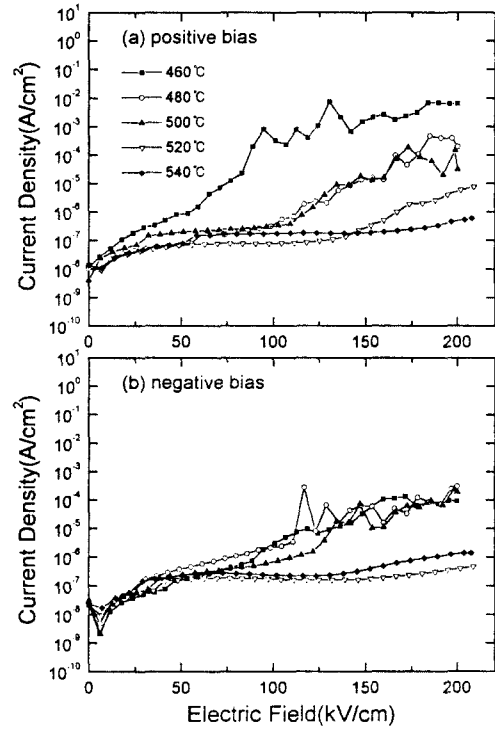


Fig. 6. Leakage current characteristics of the PZT films deposited at different temperatures (T_s) by 2-step method. (a) positive bias, (b) negative bias.

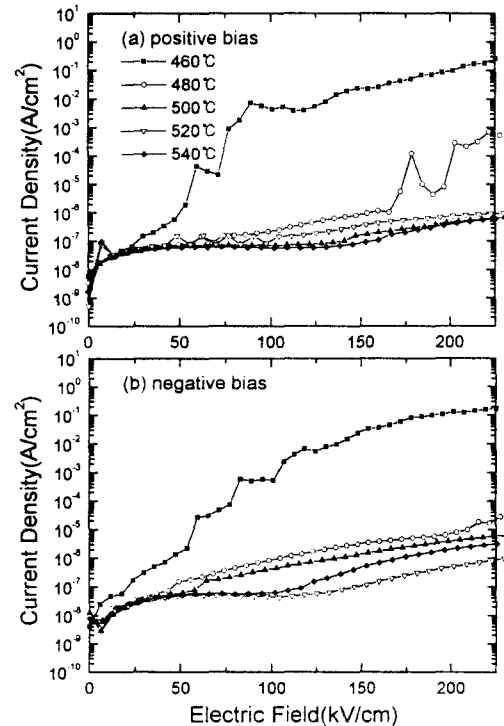


Fig. 7. Leakage current characteristics of the PZT films deposited at different temperatures (T_s) by 2-step method, followed by RTA. (a) positive bias, (b) negative bias.

hump도 거의 나타나지 않게 되었다. 이것은 열처리에 의하여 박막 내부와 상부전극과 PZT 박막사이의 계면의 결함

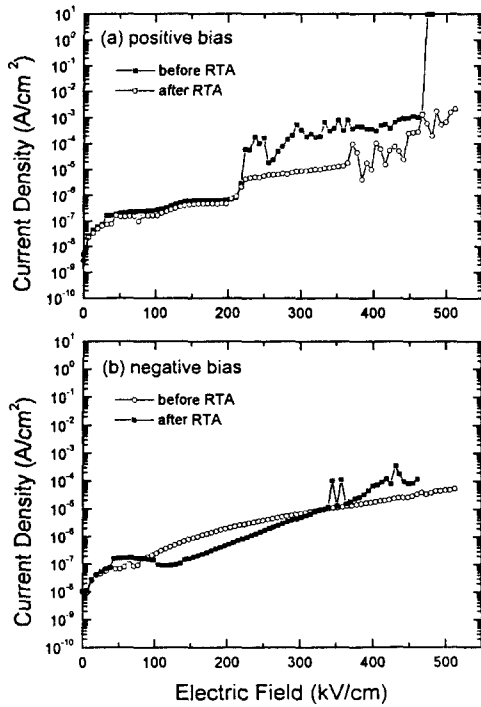


Fig. 8. Leakage current characteristics at high electric field of the PZT films deposited at 520°C by 2-step method.

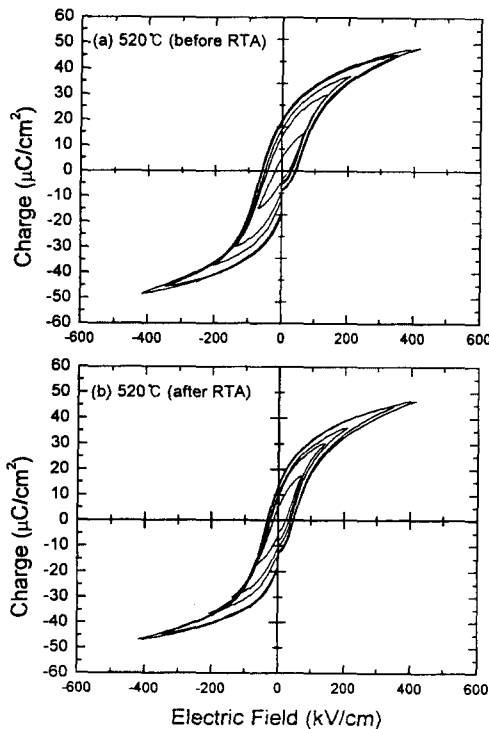


Fig. 9. P-E hysteresis loops of the PZT films deposited at 520°C by 2-step method.

밀도가 감소했기 때문이라 생각된다. 460°C에서 증착한 시편은 증착온도가 지나치게 낮아 증착시 Pb가 약 50% 정도 과잉으로 포함되었다. 이와 같이 Pb가 지나치게 과잉으로 포함되게 되면 격자위치에 잘 결합하지 못하는 Pb도 일부 존재할 수 있다. 이러한 Pb는 600°C로 온도를 급격히 증가

시켜 열처리하는 동안 휘발하게 되며 이로 인해 결함이 형성될 수 있다. 이러한 결함이 trap site로 작용하여 누설전류가 매우 높게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 8은 양호한 누설전류 특성을 보인 520°C에서 증착된 PZT 박막의 ±500kV/cm의 높은 전계하에서 RTA 처리 전, 후의 누설전류 특성을 보여 주고 있다. RTA 처리 후에는 RTA 처리 전에 나타났던 hump도 거의 나타나지 않게 되었으며 500kV/cm의 높은 전기장 하에서도 전계방향에 관계없이 절연 파괴되는 현상이 관찰되지 않았다. 이 결과를 통하여 2단계 증착법과 상부전극 증착후 적절한 후속 RTA 처리를 하면 높은 전계에서도 양호한 누설전류 특성을 갖는 박막을 증착할 수 있음을 알 수 있다.

2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막은 증착온도에 관계없이 거의 유사한 P-E 이력곡선과 유전율을 나타내었다. Figure 9는 520°C에서 증착한 PZT 박막에 대한 RTA 처리 전, 후의 P-E 이력곡선을 나타낸 것이다. RTA 처리 전에 음전계 방향으로 이동되어 있던 P-E 이력곡선이 RTA 처리 후에는 거의 대칭성이 회복되었으며 RTA 처리에 의하여 항전계 (coercive field)도 약간 감소하였다. 그리고 잔류분극값은 300kV/cm에서 거의 포화 (saturation) 되는 것을 확인할 수 있었다. 2단계법으로 PZT 박막을 증착하여 MFM 구조의 커패시터 (capacitor)를 제작한 다음, 후속 RTA 처리를 한 결과, 17µC/cm²의 잔류분극과 45kV/cm의 coercive field를 얻을 수 있었으며 -500kV/cm의 높은 전기장에서 10⁻⁴A/cm² 이하의 양호한 누설전류 특성을 나타내었다.

4. 결 론

Perovskite상의 핵형성을 용이하게 하기 위하여 Pb 휘발이 적은 저온 (480°C)에서 짧은 시간 동안 PZT 박막을 증착한 후 PZT 박막내에 Pb가 과잉으로 함유되는 것을 억제하기 위하여 증착온도를 증가시켜 박막을 증착하는 2단계 증착법으로 PZT 박막을 제조한 결과 540°C의 고온에서도 perovskite 단일상과 화학양론비에 가까운 조성을 얻을 수 있었으며 과잉 Pb의 감소로 증착박막의 전기적 특성을 크게 개선시킬 수 있었다. 2단계 증착법으로 우수한 전기적 특성을 갖는 PZT 박막을 증착할 수 있었으며, 후속 RTA 처리를 통하여 더욱 특성을 향상시킬 수 있었는데, 17µC/cm²의 잔류분극, 45kV/cm의 coercive field, 그리고 -500kV/cm의 높은 전기장에서도 10⁻⁴A/cm²의 양호한 누설전류 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 '96년도 반도체분야 학술연구조성비 (ISRC 96-E-4023)를 지원받아 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. S. A. Myers and Leo. N. Chanpin: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 200, 231 (1990)
2. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Araujo: Jpn. J.

- Appl. Phys. **33**, 5281 (1994)
3. Kazuo Hirata, Naokichi Hosokawa, Takashi Hase, Toshiyuki sakuma, and Yoichi miyasaka: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3021 (1992)
 4. Takashi Hase, Toshiyuki sakuma, Yoichi miyasaka, Kazuo Hirata and Naokichi Hosokawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4061 (1993)
 6. Sung-Tae Kim, Hyun-Ho Kim, Yong-Il Kim, Moon-Yong Lee and Won-Jong Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5663 (1997)
 7. Su-Ock Chung, Jae Whan Kim, Geun Hong Kim, Chong Ook Park and Won Jong Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4386 (1997)
 8. S. M. Sze, D. J. Coleman, and A. Loya, Solid State Electron. **14**, 1209 (1971)
 9. C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, and C. J. Mogab, J. Appl. Phys. **75**, 1014 (1994)