

유리기판위에 증착한 50% Pb-excess PZT박막의 전기적 특성

Electrical Properties of 50% Pb-excess PZT Thin Films Deposited on the Glass Substrates

정규원*, 박 영*, 주필연*, 박기엽**, 송준태*

(Kyu Won Jeong*, Young Park*, Pil Yeon Ju*, Ki Yup Park**, Joon Tae Song*)

Abstract

PZT thin films (3500 Å) have been prepared onto Pt/Ti/corning glass (1737) substrates with a RF magnetron sputtering system using $Pb_{1.50}(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ ceramic target. We used two-step annealing techniques, PZT thin films were grown at a 300 °C substrate temperature and then subjected to an RTA treatment. In case of 500 °C RTA temperature show pyrochlore phase. The formation of perovskite phase started above 600 °C and PZT thin films generated (101) preferred orientation. As the RTA time and temperature increased, crystallization of PZT films were enhanced. The PZT capacitors fabricated at 650 °C for 10 minutes RTA treatment showed remanent polarization $30 \mu C/cm^2$, saturation polarization $42 \mu C/cm^2$, coercive field 110 kV/cm, leakage current density $2.83 \times 10^{-7} A/cm^2$, remanent polarization were decreased by 30% after 10^9 cycles.

Key Words : RTA, PZT, thin films, fatigue, glass substrates

1. 서 론

PZT는 강유전성, 압전성, 초전성을 갖는 재료로 메모리 소자, SAW(surface acoustic wave)filter, 적외선 감지소자등 각종 전자부품재료로서 주목받고 있으며, 현재 PZT를 박막화하고 직접화, 소형화함으로써 한층 더 전자부품으로의 응용범위가 증대되고 있다.[1-5]

RF-magnetron sputtering법은 성장된 박막의 질이 우수하고 성장속도와 온도조절이 용이하여 PZT

박막 증착에 적합한 방법으로 널리 알려져 있으며 [6], Rapid Thermal Annealing (RTA)법은 승온 속도를 수백 °C/min 이상으로 하여 박막을 열처리하는 방법으로 perovskite상 형성에 필요한 최소한의 열처리시간과 온도만으로 perovskite상을 형성시키므로 비용을 절감할 뿐만 아니라 기판과 박막간의 상호확산을 최소화하여 기판의 손상과 휘발물질의 손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.[7]

현재 대부분의 반도체소자의 기판으로 사용되는 Si wafer는 특성이 우수함에도 불구하고 높은 제작단가, wafer 크기의 한계 때문에 대면적의 정보표시 및 정보처리장치에 부적합하며, 유리기판은 광학적인 성질이 우수하고 저가이며 대면적화가 가능한 장점이 있다. 그러나 고온의 열처리를 유리기판 내부에서 불순물이나 산소공공이 확산되거나 기판표면이 휘거나 뒤틀려지는 현상이 발생되어 저온의 열처리가 필요하다.[8]

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

(수원시 장안구 천천동 300

Fax : 031-290-7159

E-mail : kwjeong1@netian.com)

** : 부산정보대학 전기전자 계열

2001년 2월 19일 접수, 2001년 3월 22일 1차심사완료

2001년 4월 6일 2차심사완료

그러므로 PZT박막을 유리기판위에 성장하여 저온으로 후열처리하여 perovskite상을 형성시키면, 음성, 디스플레이, 정보처리, 기억, 입출력등의 여러 가지 기능소자들을 하나의 유리기판위에 집적하여, 각종 부품의 크기를 작게 하고 배선부의 이상으로 발생하는 에러도 크게 줄일 수 있어 신뢰도 향상과 가격 절감을 실현할 수 있는 System-On-Glass(SOG)가 가능하다.

PZT박막을 perovskite상으로 결정화시키기 위해서는 고온의 후열처리 온도가 요구되고 있어, PZT박막의 결정화온도를 저감하기 위한 다양한 연구가 진행중이며, 그중 Aoki와 Hata는 Pb가 excess된 타겟을 사용하여, PZT의 결정화 온도를 낮추었다고 보고하였다.[9-10]

본 연구에서는 Pb가 50 mole% 과잉 첨가된 PZT ($Pb_{1.50}(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$) 타겟을 사용하여 RF-magnetron sputtering으로 300 °C의 기판온도에서 Pt/Ti/corning glass(1737) 기판 위에 증착하였다. 그후, RTA법으로 후열처리하였으며 XRD를 통하여 박막의 구조적 특성을 분석하였고, 누설전류, 이력곡선, 피로특성등 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 corning glass(1737)기판을 아세톤, 메탄올, 증류수로 각각 10분간 초음파 세척한 후, N₂ 가스로 송풍하여 수분을 제거하였다. 준비된 corning glass(1737)기판 위에 Pt와 유리기판의 부착력을 개선시키고자 RF-magnetron sputtering법으로 Ti를 50 nm의 두께로 증착하였으며, 그 위에 Pt 타겟($\phi=2$ inch, 99.999%, Cerac)으로 150 nm의 두께로 성장하여 Pt/Ti/corning glass(1737)기판을 제조하였다.

Pt 성장시 기판온도는 400 °C이었다. 그후 고온성장시 Pb취발을 보상하고 PZT박막의 결정화 온도를 낮추고자 Pb가 50 mole% excess된 single ceramic target (순도 99.9%, Super Conductive사)을 사용하여 표 1의 sputtering 조건으로 PZT 박막을 증착하였다.

RTA 온도와 시간에 따른 PZT박막의 특성 평가를 위하여 할로젠 램프가 열원인 RTA 장비를 이용 O₂ 분위기에서 650 °C까지 후열처리하였으며 표 2에 PZT박막의 RTA 조건을 나타내었다.

하부전극 및 PZT 박막의 두께는 α -step을 이용하여 측정하였다. 증착된 PZT박막의 RTA 온도와 시간에 따른 결정화 정도를 고찰하기 위하여 X-ray diffractometer (Mac Science M18XHFSRA, Cu

target, 1.54 Å, Ni filter)를 사용하여 $2\theta = 20\sim 60^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. XRD 분석 시, 고정된 X-ray beam에 대하여 2θ 각도로 detector를 회전하여 측정하는 Bragg-Brentano 방법을 이용 X-ray diffraction pattern을 얻었다.

PZT박막의 전기적 특성 측정을 위하여 Dot mask를 이용 PZT박막의 상부에 Thermal Evaporation 방법으로 Pd를 성장하여 MFM(Metal-Ferroelectric-

표 1. PZT 박막의 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering conditions of PZT thin films.

Target	sintered PZT ceramic target
Substrate	corning glass (1737)
Target-substrate distance	65 mm
Base pressure	2.0×10^{-6} Torr
Ar:O ₂ flow rate	9 : 1 sccm
RF power	150 W]
Substrate temperature	300 °C
Film thickness	350 nm

표 2. PZT 박막의 RTA 조건.

Table 2. RTA conditions for PZT thin films.

Annealing method	RTA
Annealing temperature	550, 600, 650 °C
Annealing time	5 min, 10 min
Atmosphere gas	O ₂ 20 sccm
Base pressure	2.0×10^{-6} Torr
Working pressure	12.0×10^{-3} Torr
Rising temperature velocity	20~40 °C/second
Cooling	Nature

Metal) 구조의 캐패시터를 형성하였다. PZT박막의 누설전류밀도는 Keithley 617 programmable electrometer를 사용하여 측정하였으며, PZT박막의 Hysteresis loop 및 fatigue 특성은 standard ferroelectric test system(model: RT-66A, Radiant Technology Co)을 이용하여 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PZT박막의 XRD분석

PZT 박막 성장시 기판온도와 RTA온도에 따라 결정구조와 상형성이 민감하게 변화되므로, 최적화된 Pt/Ti/corning glass(1737)기판 위에 sputtering법으로 300 °C 에서 350 nm의 PZT 박막 성장 후, RTA 온도와 시간에 따른 결정상의 변화 과정을 규명하기 위해 XRD 분석을 실시하였다.

그림 1은 Pt/Ti/corning glass(1737)기판 위에 증착한 PZT 박막의 550 °C, 600 °C, 650 °C 에서 10분 동안 RTA처리한 XRD 분석 결과이다. as-grown의 경우 결정화가 나타나지 않은 비정질 형태이었으며, 550 °C 에서 10분 열처리한 PZT 박막은 perovskite 결정 없이 Pb-rich의 pyrochlore 상만이 나타났다.

600 °C 10분의 RTA처리시 $2\theta=29(29.5)$ 근처의 pyrochlore (222)면 ($A_2B_2O_6$ type)이 perovskite

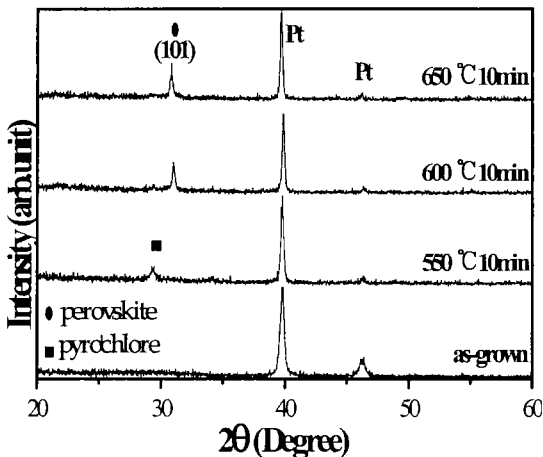


그림 1. 유리기판위에 증착한 PZT박막의 RTA 시간 및 온도에 따른 XRD결과.

Fig. 1. XRD patterns of PZT thin films deposited on the glass substrates.

(101)면으로 대부분 상전이 하였지만 미세하게 pyrochlore상은 존재하였다. 온도가 증가하여 650 °C 10분 동안 RTA처리시 pyrochlore상이 완전히 제거되었고, (101)면의 intensity가 더욱 증가함을 볼 수 있다.

3.2 PZT박막의 전기적 특성

PZT 박막의 결정 구조와 전기적 특성의 관계를 알아보기 위하여 후열처리 조건에 따른 PZT 박막의 I-V, P-E, fatigue, C-V 등의 전기적 특성을 조사하였다.

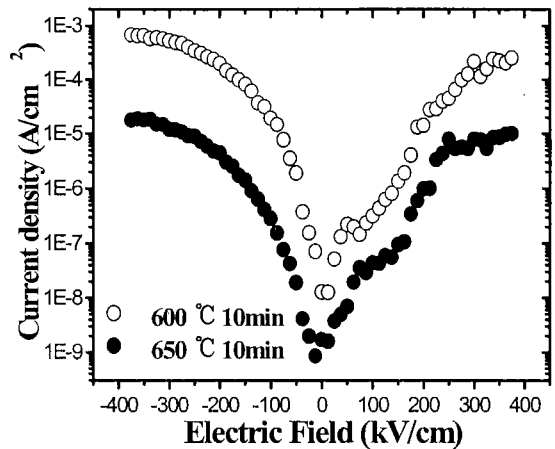


그림 2. PZT박막의 I-V특성.

Fig. 2. Current-Voltage characteristics of PZT thin films.

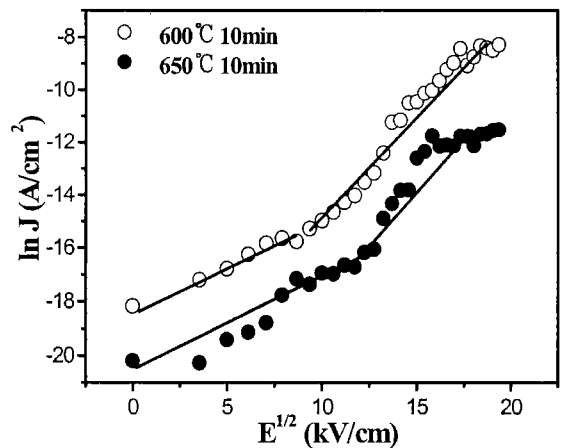
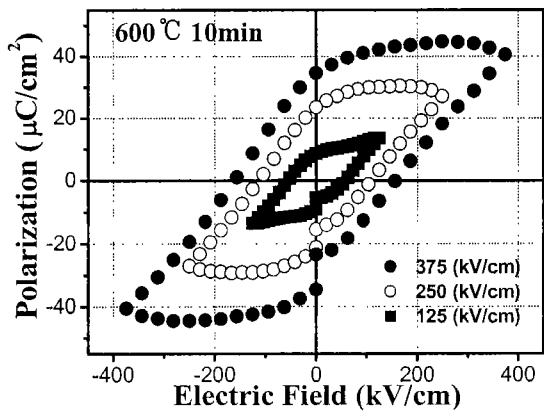


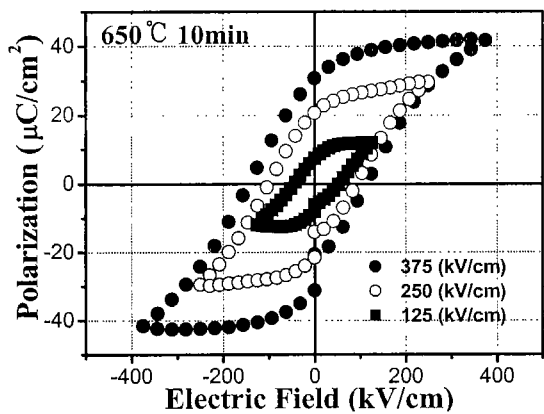
그림 3. PZT박막의 $\ln(J) \propto E^{1/2}$ 특성 .

Fig. 3. $\ln(J) \propto E^{1/2}$ characteristics of PZT thin films.

그림 2는 600 °C와 650 °C 에서 각각 10분 열처리한 PZT 캐패시터의 누설전류 특성이다. 100 kV/cm의 전계에서 600 °C와 650 °C 에서 10분 열처리한 PZT 박막의 누설전류값은 각각 1.93×10^{-5} A/cm², 2.83×10^{-7} A/cm² 이었다. 일반적으로 열처리온도가 증가하면, 누설전류 특성도 증가하지만 본 연구에서는 열처리 온도가 증가할수록 개선된 누설전류 특성이 나타났다. 이렇게 열처리 온도가 낮을수록 누설전류특성이 저하된 이유는 PZT 타겟이 50% Pb excess 되었기 때문에 600 °C의 비교적 낮은 온도에서는 많은 양의 Pb가 PZT박막 내부나 표면에 존재하여 이것이 누설의 원인이 되는 불순물이나 공간전하로 작용하였기 때문으로 사료된다.



(a) 600 °C



(b) 650 °C

그림 4. PZT박막의 P-E 이력특성.

Fig. 4. Ferroelectric P-E hysteresis characteristics of PZT thin films.

그리고 이러한 누설의 mechanism을 분석하기 위하여 누설전류밀도와 인가전계를 $\ln J vs E^{1/2}$ 로 하여 그림 3에 나타내었다. 누설특성의 모양은 명확하게 구분되는 2개의 영역으로 되어 있다. 저전계 영역에서는 열처리 온도에 관계없이 그래프의 기울기가 약 1이며, 이 부분에서는 누설전류와 인가전압의 관계가 $J \propto V$ 의 ohmic 특성이 나타났다. 그러나 고전계 영역에서는 그래프의 기울기가 갑자기 증가하는 특성이 나타났다. 이러한 특성으로 Pool-Frenkel emission이나 공간전하 (space charge limited emission)에 의한 bulk limited 전도가 원인이라고 사료된다.[11] 특히 과잉 Pb가 공간전하의 역할을 하였으며, 이에 의한 누설 mechanism이 아주 중요한 요소로 생각된다.

이러한 누설전류 특성을 보이는 PZT 캐패시터의 P-E 이력 특성을 그림 4에 나타내었다. 600 °C와 650 °C의 열처리시 모두 인가전계가 증가함에 따라 잔류분극, 포화분극, 항전계는 증가하였다. 600 °C 10분 동안 RTA시 375kV/cm의 인가전계에서 잔류분극 $P_r = 35 \mu C/cm^2$, 포화분극 $P_s = 41 \mu C/cm^2$, 항전계 $E_c = 150$ kV/cm 이었고, 650 °C에서 10분 동안 열처리시 잔류분극 $P_r = 30 \mu C/cm^2$, 포화분극 $P_s = 42 \mu C/cm^2$, 항전계 $E_c = 110$ kV/cm 이었다. 즉, 650 °C 10분 동안 RTA한 캐패시터의 경우 분극 특성은 비슷하고, 항전계는 40 kV/cm이 적었다. 이러한 이유는 600 °C의 경우 650 °C와는 다르게 박막 내부에 pyrochlore상이 존재하였기 때문이며, XRD결과에서와 같이 PZT의 결정성도 650 °C의 경우 600 °C 보다 양호하였다. 실제로 XRD data를 보면 29.5° 부근에 미세한 Pb rich의 pyrochlore peak을 볼 수 있는데 이러한 것이 분극 특성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

그림 5에 Pt/Ti/corning glass(1737)기판에 성장된 PZT 박막을 각각 600 °C, 650 °C 에서 10분 동안 열처리한 Pd/PZT/Pt 캐패시터의 fatigue 특성을 나타내었다. 10^9 사이클 동안 분극 반전을 시킨 결과 600 °C 에서 열처리한 캐패시터의 경우 약 50%에 가까운 분극 감소현상을 나타냈다. 그리고 650 °C 에서 열처리한 캐패시터는 약 30%에 가까운 분극감소 현상을 보였다. 이러한 fatigue의 원인은 domain wall의 pinning에 기인하고 이러한 domain wall pinning의 mechanism으로 electron charge trapping에 기인한 pinning, oxygen vacancies에 의한 pinning, extended defect에 의한 pinning이 제안되고 있다.[12-14]

본 연구에서의 Pd/PZT/Pt/Ti/corning glass(1737) 캐패시터의 경우 비교적 많은 양의 분극이 감소하였다. 이러한 결과의 원인은 누설의 mechanism에서도 보여졌듯이 파인 Pb가 분극반전의 장애가 되는 공간 전하로 작용하여 피로특성에 크게 영향을 미쳤기 때문인 것으로 사료된다. 또한 고온의 열처리시 유리에서부터 확산되는 불순물의 영향도 중요한 fatigue의 원인이라고 사료된다.

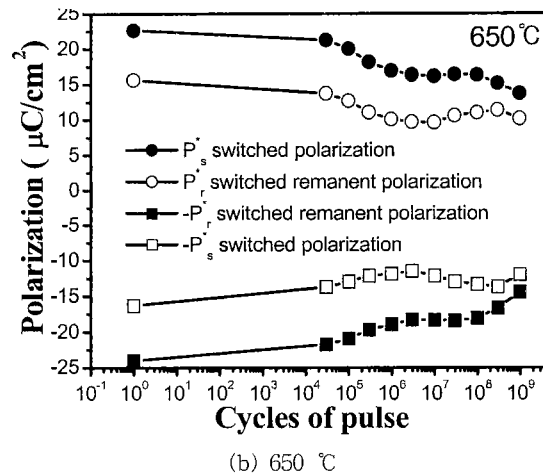
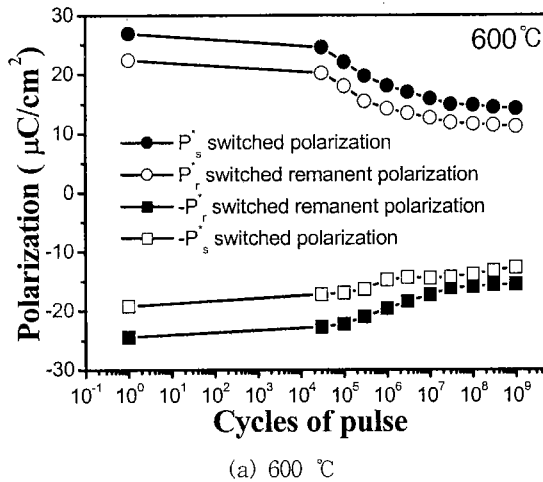


그림 5. PZT박막의 fatigue 특성.

Fig. 5. Fatigue characteristics of PZT thin films.

4. 결론

본 연구에서는 RF-magnetron sputtering법으로 300 °C 기판온도에서 Pt/Ti/corning glass(1737)기판

위에 성장한 PZT 박막을 RTA를 이용하여 후열처리한 후 XRD를 이용하여 PZT 박막의 구조적 특성을 분석하였고, I-V특성, P-E 이력곡선, fatigue 특성, 전기적 특성을 각각 비교 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1) Pt/Ti/corning glass(1737)기판 위에 증착한 PZT 박막은 500 °C의 RTA온도에서는 pyrochlore상이 형성되었고, 600 °C 이상의 RTA온도에서 순수한 perovskite 구조의 PZT박막을 얻을 수 있었다. 그리고 온도가 650 °C로 증가할수록 peak의 intensity는 더욱 증가하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 PZT박막의 결정성이 더욱 향상되었기 때문이다.

2) PZT 캐패시터의 누설전류, 분극 특성, fatigue 등 전기적 성질은 RTA온도에 따라 각각 다음과 같은 특성을 보였다. 600 °C의 경우 누설전류값은 1.93×10^{-5} A/cm² 이었고, 자발분극, 잔류분극 항전계는 각각 41 μC/cm², 35 μC/cm², 150 kV/cm의 값을 보였으며, fatigue특성은 잔류분극 P_r이 10⁹ 사이클 후 50% 감소하였다. 650 °C의 경우 누설전류값은 2.83×10^{-7} A/cm² 이었고, 자발분극, 잔류분극 항전계는 각각 42 μC/cm², 30 μC/cm², 110 kV/cm의 값을 보였으며, 잔류분극 P_r이 10⁹ 사이클 후 30% 감소하였다.

이러한 결과를 통하여 50% Pb excess된 PZT박막은 600 °C 에서 RTA했을 경우 많은 양의 Pb가 박막 내부나 표면에 존재하여 누설전류 특성이나 fatigue 특성 등 전기적 특성은 다소 감소하였다. 반면에 650 °C 에서 열처리한 경우는 전기적 현상이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 이와 같은 결과로부터 향후 PZT 박막을 유리기판에 증착하여 SOG를 구성하기 위해서는 낮은 RTA온도에서 PZT 박막 내에 존재하는 Pb양을 최소화시켜 전기적인 특성을 향상시키는 방법이 요구된다.

참고 문헌

[1] D.L. Polla, IEEE, ISAF, pp. 127, 1992.
 [2] 강남수, "FRAM소자의 제조 기술 현황", 전기전자재료, Vol. 13, No. 4, pp. 16-21, 2000.
 [3] 백동수, 최형욱, 김준한, 신현용, 김규수, 박창엽, "Sol-gel법과 급속 열처리에 의한 PZT 강유전

- 박막의 제작과 그 특성”, 전기전자재료학회지, Vol. 7, No. 5, pp. 369-375, 1994.
- [4] 김광호, “졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT박막의 고온 단시간 열처리효과 및 전자디바이스에의 응용”, 전기전자재료학회지, Vol. 7, No. 2, pp. 152-156, 1994.
- [5] J.F. Scott, C.A. Araujo, H. Brett Meadous, L.D. McMillan and A. Shawabkeh, J. Appl. Phys, 66(3), pp. 1444, 1989.
- [6] R. Bruchhaus, H. Huber, D. Pitzer, W. wersing, “Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared By Planar Multi-Target Sputtering”, Integrated Ferroelectrics, Vol. 2, pp. 157-164, 1992.
- [7] 백동수, 김현권, 최형욱, 김준한, 박창엽, 신현용, “급속 열처리에 의한 PZT 강유전 박막의 제작”, 대한전기학회 1993년도 하계학술대회 논문집 (B). 1, pp. 1106-1109, 1993.
- [8] 정규원, 박영, 주필연, 이준신, 송준태, “유리기판 위에 증착한 PZT 박막의 전기적 특성에 관한 연구”, 대한전기학회지, Vol. 50(C), No. 1, pp. 24-29, 2001.
- [9] Yukio. Fukuda, Katsuhiko. Aoki, Effect of Pb excess and substrate on crystallization process of amorphous PZT thin films prepared by RF magnetron sputtering Jpn. J. Phys. Vol. 36, pp. 5793-5798, 1997.
- [10] Weixiao. Zhang, Kimihiro. Sasaki and Tomonobu. Hata, Analysis of sputter process on a new ZrTi+PbO target system and its application to low-temperature deposition of ferroelectric PZT films Jpn. J. Phys. Vol. 35, pp. 1868-1872, 1996.
- [11] Scott, J. F, MRS MRS Pro, pp. 243, 1991.
- [12] W. L. Warren et al., “Mechanism for the Suppression of The Switchable Polarization in PZT and BaTiO₃”, Ferroelectric Thin Films IV, MRS, Vol. 361, pp. 51, 1995.
- [13] G. Arlt, “Aging and fatigue in bulk ferroelectric ceramics.” 4th ISIF Proc, pp. 632, 1992.
- [14] J. F. Scott et al., J. Appl. Phys., Vol.68(11), pp. 5783, 1990.