

## 2단계 증착법으로 제조된 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 압전 박막의 전기적 특성 및 잔류 응력에 관한 연구

김혁환<sup>1</sup> · 이강운 · 남효진<sup>\*</sup> · 이원종

한국과학기술원 재료공학과

\*LG 전자기술원 소자재료연구소

### The Electrical Properties and Residual Stress of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Piezoelectric Thin Films fabricated by 2-Step Deposition Method

Hyuk-Hwan Kim<sup>†</sup>, Kang-Woon Lee, Hyo-Jin Nam\* and Won-Jong Lee

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejon 305-701

\*Devices & Materials Lab., LG Electronics Institute of Technology, Seoul 137-724

(2001년 4월 10일 받음, 2001년 8월 22일 최종수정본 받음)

**Abstract** High quality PZT piezoelectric thin films were sputter-deposited on RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by using 2-step deposition method. As the first step, PZT seed layers were fabricated at a low temperature(475°C) to form a pure perovskite phase by reducing the volatility of Pb oxide, and then, as the second step, the PZT films were deposited at high temperatures (530°C~570°C) to reduce the defect density in the films. By this method, the pure perovskite phase was obtained at high deposition temperature range (530°C~570°C) and the superior electrical properties of PZT films were obtained on RuO<sub>2</sub> substrate : 2P<sub>c</sub>: 60μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>: 60kV/cm, J<sub>L</sub>: 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> at 250kV/cm. The residual stress of PZT films fabricated by the 2-step deposition method was tensile and below 150MPa. It was attempted to control the residual stress in the PZT films by applying a negative bias to the substrate. As the amplitude of the substrate bias was increased, the residual tensile stress was slightly decreased, however, the ferroelectric properties of PZT films were degraded by ion bombardment.

**Key words :** PZT, sputtering, RuO<sub>2</sub>, residual stress

### 1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 박막은 강유전성, 초전성, 압전성 등을 이용하여 다양한 소자에 사용되고 있다. 특히, PZT 박막의 압전 특성은 기존의 BaTiO<sub>3</sub>, ZnO 박막보다 우수하여 미소기동기(micro-actuator), 감지기(sensor) 등의 MEMS (micro electro mechanical system) 소자로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup>

지금까지 PZT 압전 박막의 제조는 주로 콜-겔법을 이용하여 이루어져 왔다.<sup>4~6)</sup> 콜-겔법은 조성 조절이 비교적 용이하고 실험장치가 간단하며 저가로 박막을 증착할 수 있는 장점 등이 있지만, 충덮힘(step coverage) 특성이 매우 나쁘고 열처리 시 미소 기공들이 발생할 수가 있으며 박막을 두껍게 증착하는 경우 균열이 발생하는 등의 문제점도 가지고 있다. 이러한 문제점들은 스퍼터링법을 사용함으로써 상당 부분 해결할 수가 있지만, 일반적으로 스퍼터링법으로 제조된 PZT 압전 박막은 콜-겔법으로 제조된 것에 비하여 전기적 특성이 떨어지는 단점이 있었다. 따라서 스퍼터링법으로 PZT 압전 박막 제조 시, 우수한 전기적 특성을 얻을

수 있는 박막 증착법의 개발이 요구된다.

PZT 압전 박막의 제조 시, 하부 전극 물질로 Pt와 RuO<sub>2</sub>가 주로 사용된다.<sup>7,8)</sup> Pt 전극위에 PZT 박막을 증착하는 경우, perovskite 상형성이 비교적 용이하고, Table 1<sup>19~21)</sup>에 나타난 바와 같이 전기적 특성이 우수한 PZT 박막을 얻을 수 있다. 그러나, Pt 전극 자체의 식각이 어렵고, Pt 전극에 hillock이 생성되는 문제가 있다. 또한, 고온 열처리 후 Pt 전극 내부에 1GPa 이상의 높은 잔류 인장 응력이 존재하는 단점을 가지고 있어서 MEMS 소자의 적용에 상당한 장애가 되고 있다.<sup>2,4,7,21,22)</sup> 반면에 RuO<sub>2</sub> 전극은 전극의 식각이 용이하며<sup>23)</sup>, 고온 열처리 시 350~600MPa 정도의 비교적 낮은 잔류 인장 응력을 가진다.<sup>22,24)</sup> 그러나, RuO<sub>2</sub> 전극 위에 PZT 박막을 증착하는 경우, perovskite 상형성이 어렵고, 증착된 PZT 박막의 전기적 특성이 떨어지는 단점이 있어 압전 소자로의 응용에 어려움을 가진다. 본 연구에서는 압전 소자의 제작 시, 전극의 잔류 응력이 소자의 변형을 일으킬 수 있는 점에 유의하여 PZT 박막의 기판으로서 전기적 특성 측면에서는 불리하지만 잔류 응력의 측면에서 유리한 RuO<sub>2</sub> 기판을 선택하였으며, RuO<sub>2</sub> 기판 위에

† E-mail: pyrokin@kaist.ac.kr

서도 전기적 특성이 우수한 PZT 박막을 제조할 수 있는 박막 증착법을 개발하고자 하였다.

PZT 박막이 우수한 강유전 특성을 보이기 위해서는 순수하고 안정된 perovskite 상을 가져야 하며, 이를 위해서는  $Pb/(Zr+Ti) = 1$ 의 조성비를 만족하여야 한다. 본 실험실에서는 PZT 박막을  $500^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 온도에서 Pb, Zr, Ti 금속 타겟을 이용한 반응성 스퍼터링법으로  $\text{RuO}_2$  기판 위에 증착하여 보았다. 이 경우, PZT 박막은 순수한 perovskite 상을 가짐을 X-선 회절 분석으로 확인할 수 있었다. 그러나 이처럼 낮은 온도에서 증착한 박막은 박막 내 결합이 많이 존재하게 되어 매우 열악한 누설 전류 특성을 보였다. 다음에는 증착 온도를 증가시켜  $550^{\circ}\text{C}$ 에서 PZT 박막을  $\text{RuO}_2$  기판 위에 증착하였다. 이 경우, PZT 박막은 우수한 누설 전류 특성을 보였다. 그러나, 박막 증착 초기  $\text{RuO}_2$  기판 위에서 Pb oxide 성분의 과도한 휘발로 인한 Pb 결핍 때문에 PZT 박막에는 perovskite 상 이외에도 pyrochlore 상이 형성되었음을 X-선 회절 분석으로 확인하였다. 따라서, 순수한 perovskite 상을 가지지 못하는  $550^{\circ}\text{C}$ 에서 증착된 PZT 박막은 매우 열악한 강유전 특성을 나타내었다.

본 연구에서는 이 결과를 기초로 Pb oxide의 휘발이 억제되는 저온 ( $500^{\circ}\text{C}$  이하)에서 순수한 perovskite 상을 가진 얇은 PZT 박막을 형성시킨 후, 증착 온도를 고온으로 증가시켜 perovskite 씨앗층 위에 PZT 박막을 증착하는 2 단계 증착법을 사용하여 우수한 전기적 특성을 가진 PZT 박막을 증착하고자 시도하였다.

PZT 암전 박막의 제조 시, 격자 불일치, 열팽창 계수의 차이 등 여러 원인으로 잔류 응력이 발생한다.<sup>25~29)</sup> 이는 MEMS 소자의 변형을 일으킬 수가 있으므로 PZT 박막의 잔류 응력을 조절하는 것이 매우 중요하나, PZT 암전 박막의 잔류 응력 조절에 대해서는 아직 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 스퍼터링법으로 PZT 박막의 증착 시, 기판 bias를 이용하여 원자 충돌 효과에 의한 PZT 박막 내의 잔류 응력 조절을 시도하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 PZT 박막의 증착에 사용한 DC 마그네트론 반응성 스퍼터의 개략도이다. PZT 박막의 조성은 Pb, Zr, Ti의 각각의 금속 타겟에 DC power를 독립적으로 인가하여 조절할 수 있다. PZT 박막의 증착 시, 반응성 기체인  $\text{O}_2$ 와 스퍼터링 기체인 Ar과의 유입량 비는 3.5sccm : 18sccm 이었고, 반응관 내의 압력은 5mTorr로 유지하였다. 기판은 할로겐 램프를 이용하여 원하는 온도까지 균일하게 가열하였으며, 표면 온도 측정 및 보정은 Si 웨이퍼 표면에 열 전쌍(thermocouple)이 박혀 있는 TC-wafer(P/N 1501A, SensArray Co.)를 이용하였다. 또한, 기판 RF bias를 가함으로써 기판으로 입사하는 이온들의 에너지를 조절할 수가 있다. 기판은  $\text{RuO}_2$ (140nm)/ $\text{SiO}_2$ /Si(100) 기판을 이용하였으며,  $\text{RuO}_2$  전극은 스퍼터링법으로  $250^{\circ}\text{C}$ 에서 140nm의 두께로 증착되었다.

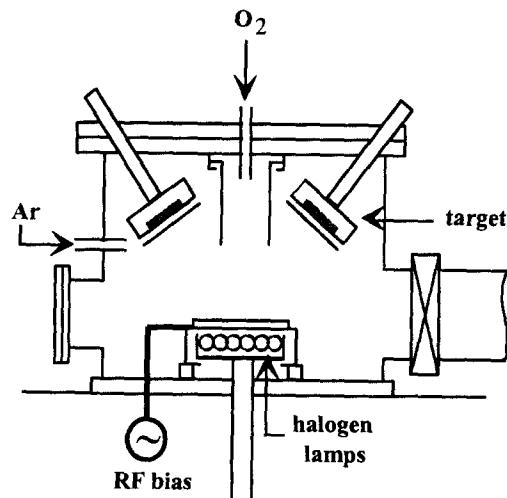


Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron multi-target sputtering system.

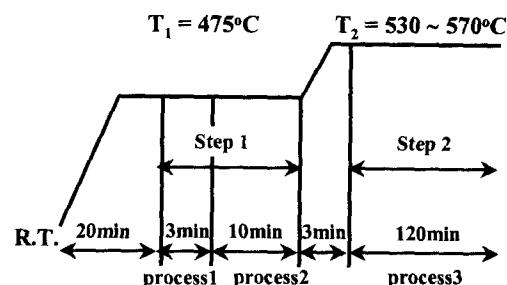


Fig. 2. Process diagram of 2-step deposition method.  
Step 1-process 1 :  $\text{TiO}_2$  seed layer deposition ( $T_1 = 475^{\circ}\text{C}$ )  
- process 2 : low temperature PZT deposition ( $T_1 = 475^{\circ}\text{C}$ )  
Step 2-process 3 : high temperature PZT deposition (=  $530\sim 570^{\circ}\text{C}$ )

본 연구에서는 2단계 증착법을 이용하여 PZT 박막을 증착하였으며, 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 기판 온도  $475^{\circ}\text{C}$  ( $T_1$ )에서 약 8nm 두께의  $\text{TiO}_2$  씨앗층을 3분간 증착하였다(Step 1-process 1). 본 연구실의 선행 연구에 의하면<sup>30)</sup>,  $\text{TiO}_2$  씨앗층은 Pb계 강유전체 박막의 증착 초기에 perovskite 핵 생성을 증진시키는 것으로 관찰되었고, 따라서 본 연구에서도  $\text{TiO}_2$  씨앗층을 도입하였다.  $\text{TiO}_2$  씨앗층 위에 저온 ( $T_1 = 475^{\circ}\text{C}$ )에서 PZT 박막을 10분간 증착하여 44nm 두께의 순수한 perovskite 상을 형성하였다(Step 1-process 2). 그리고, 박막의 증착 온도를 고온으로 ( $T_2 = 530\sim 570^{\circ}\text{C}$ ) 증가시킨 후, PZT 박막을 120분간 증착하여 두께 420nm~490nm의 박막을 형성하였다(Step 2-process 3).

PZT 박막의 조성은 Rutherford back-scattering spectrometry (RBS)를 사용하여 구하였다. PZT 박막의 두께는  $\alpha$ -step과 주사 전자 현미경(SEM)으로 구하였으며, PZT 박막의 결정 구조는 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 Bragg-Brentano 방법으로  $2\theta = 20\sim 50^{\circ}$ 의 범위에서 분석하였다. PZT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 상온에서 Pt

상부 전극을 5mTorr의 Ar 분위기에서 100W의 RF 파워를 가하여 shadow mask를 통해  $8 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>의 원형으로 증착하여 MFM (metal-ferroelectric-metal) 캐패시터를 제조하였다. Pt 상부 전극의 증착 후에는 600°C에서 1분간 RTA (rapid thermal annealing) 처리를 하여 상부 전극 증착 시 발생하는 계면 손상을 줄이고자 하였다. 박막의 누설 전류 밀도 특성은 HP 4140B pA meter를 사용하여 poling voltage 5V, holding time 60sec, delay time 1sec, step voltage 0.25V의 조건에서 측정하였다. PZT 박막의 P(polarization) - E(electric field) hysteresis loop는 Radiant사의 RT66A ferroelectric tester를 사용하여 virtual ground mode에서 측정하였다. C(capacitance) E(electric field) 특성은 HP 4192A LF Impedance analyser를 이용하여 AC amplitude 0.1V, small signal frequency 10kHz의 조건에서 측정하였다.

PZT 박막의 잔류 응력의 측정은 laser 곡률 측정기를 이용해 PZT 박막의 습식 식각을 통하여 식각 전 곡률과 식각 후 RuO<sub>2</sub> 전극의 곡률을 측정하였고, 다음의 Stoney equation을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E d_s^2}{(1-\nu_s) d_i} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

$E_s$  : 기판의 Young 계수,  $d_s$  : 기판의 두께  
 $\nu_s$  : 기판의 Poisson 비,  $d_i$  : PZT 박막의 두께  
 $R$  : PZT 박막의 곡률 반경,  
 $R_0$  : PZT 박막의 식각 후 기판의 곡률 반경

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 2단계 증착법을 이용한 PZT 압전 박막의 제조 및 특성 분석

2단계 증착법으로 PZT 박막의 증착 시, 고온 증착 온도 ( $T_z$ )에 따른 PZT 박막의 특성 변화를 조사하였다. Fig. 3는 RBS로 분석한 증착 온도에 따른 PZT 박막의 조성 변화와 증착 속도를 나타내었다. Pb/(Zr+Ti) 비는 증착 온도가 530~560°C인 경우 약 1.06을 유지하다가 570°C에서는 0.97로 감소하여 Pb 성분이 부족한 박막이 됨을 알

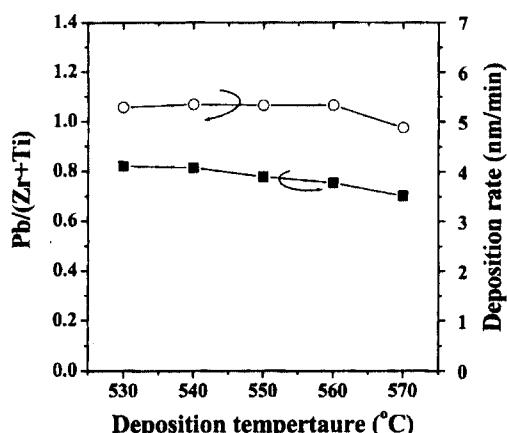


Fig. 3. Pb/(Zr+Ti) concentration ratio and the deposition rate of PZT films as a function of substrate temperature.

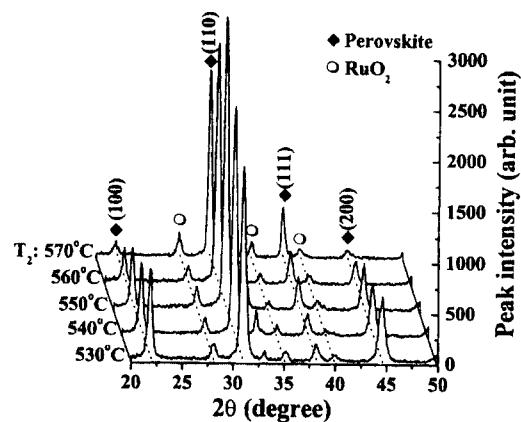


Fig. 4. XRD patterns of the PZT films deposited at various substrate temperatures.

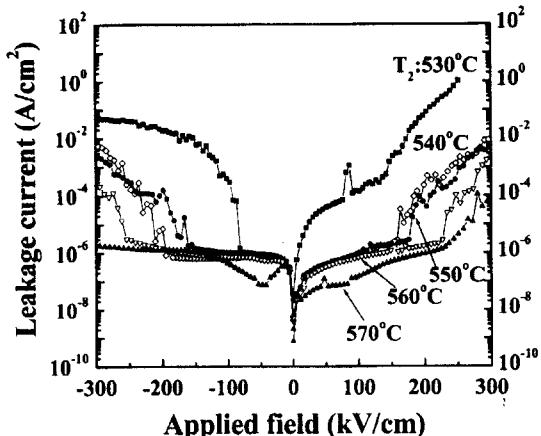


Fig. 5. Variation of leakage current characteristics of PZT films with substrate temperature.

수 있었다. 또한, 증착 온도가 증가함에 따라 박막의 증착 속도가 약간씩 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 4에 증착 온도에 따른 PZT 박막의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. PZT 박막은 모든 온도 구간 ( $T_z$  : 530~570°C)에서 pyrochlore 상이 없는 순수한 perovskite 상을 보여주고 있다. 이는 서론에서 언급한 바와 같이 44nm 두께의 PZT 박막을 먼저 저온 ( $T_1$  : 475°C)에서 증착하여 Pb의 휘발을 억제함으로써 순수한 perovskite 상을 형성시켰기 때문이다. 이러한 perovskite 상의 PZT 박막을 씨앗층으로 사용함으로써 고온 ( $T_z$  : 530~570°C)에서도 순수한 perovskite 상의 PZT 박막이 형성된 것으로 판단된다. 온도에 따른 X-선 회절 패턴의 변화를 살펴보면, 증착 온도가 증가할수록 (100) 피크의 크기가 감소하면서 (110) 피크의 크기가 증가하는 경향을 보이며 550°C에서 (110) 피크의 크기가 가장 크게 나타났다. 그러나, 570°C에서는 전체적인 피크 크기가 약간 감소하는 경향을 나타내었는데, 이것은 증착온도가 너무 높아짐에 따라 Pb의 휘발이 더욱 증가하여 박막의 두께가 감소하였고, Pb 결핍에 의해 안정된 perovskite 상의 형성이 어려워졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 PZT 박막의 누설 전류 특성을 나타낸 것이다.

Table 1. Electric properties of PZT films fabricated on RuO<sub>2</sub> and Pt

	PZT on Pt	PZT on RuO <sub>2</sub>
Remanent polarization 2P.( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	54 <sup>9</sup> , 70 <sup>10</sup> , 16 <sup>11</sup> , 20 <sup>12</sup> , 80 <sup>13</sup> , 52 <sup>16</sup> , 26 <sup>17</sup> , 24 <sup>19</sup> , 34 <sup>21</sup> (average : 42)	28 <sup>9</sup> , 40 <sup>13</sup> , 28 <sup>14</sup> , 28 <sup>15</sup> , 40 <sup>18</sup> (average : 32)
Coercive field E <sub>c</sub> (kV/cm)	51 <sup>9</sup> , 68 <sup>10</sup> , 75 <sup>11</sup> , 39 <sup>12</sup> , 100 <sup>13</sup> , 43 <sup>16</sup> , 33 <sup>17</sup> , 54 <sup>19</sup> , 40 <sup>21</sup> (average : 56)	53 <sup>9</sup> , 35 <sup>14</sup> , 30 <sup>15</sup> , 125 <sup>18</sup> (average : 61)
Leakage current J <sub>l</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) at 200kV/cm	$6 \times 10^{-5}$ <sup>9</sup> , 10 <sup>-6</sup> <sup>11</sup> , 10 <sup>-8</sup> <sup>10</sup>	$10^{-3}$ <sup>12</sup> , 10 <sup>-4</sup> <sup>20</sup>

Deposition technique : 9~12) sputter, 13~17) sol-gel, 18~19) CVD, 20) MOD, 21) Laser ablation

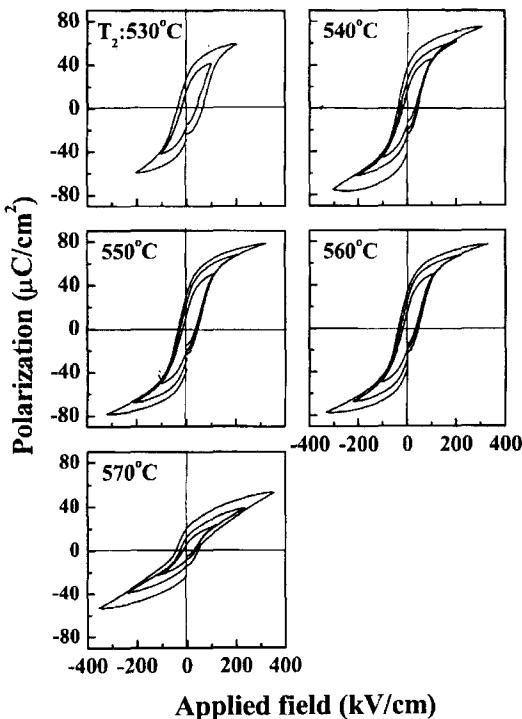


Fig. 6. P-E hysteresis characteristics of the PZT films for various substrate temperatures.

530°C에서 증착한 PZT 박막은 다른 박막에 비하여 누설 전류 밀도도 상당히 높고 낮은 전계에서 take-off가 일어나는 등의 열악한 특성을 보이고 있다. PZT 박막의 증착온도가 증가할수록 누설 전류 특성이 개선되었으며, 특히, 560°C와 570°C에서 증착한 박막은 200kV/cm 이상의 전계까지도 take-off 없이 매우 우수한 누설 전류 특성을 나타내었다. 560°C와 570°C에서 증착한 박막의 200kV/cm에서의 누설 전류 밀도는 약  $10^{-6}$ A/cm<sup>2</sup> 정도였다. 이는 고온 증착에 따른 열처리 효과로 박막 내의 결함이 감소하였기 때문으로 생각되며, Table 1의 기준에 보고된 값과 비교시, RuO<sub>2</sub> 기판에 증착한 PZT 박막에 대하여 얻은 누설 전류 밀도  $10^{-4} \sim 10^{-3}$ A/cm<sup>2</sup>보다 우수하며, Pt 기판에 증착한 PZT 박막에 대하여 얻은 누설 전류 밀도 약  $10^{-8} \sim 10^{-5}$ A/cm<sup>2</sup>와 거의 대등한 값을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 시도한 2단계 증착법을 이용하면 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서도 Pt 기판 위에서 얻을 수 있는 결과에 뜻지 않은 우수한 누설 전류 특성을 지닌 PZT 박막의 제조가 가능한 것

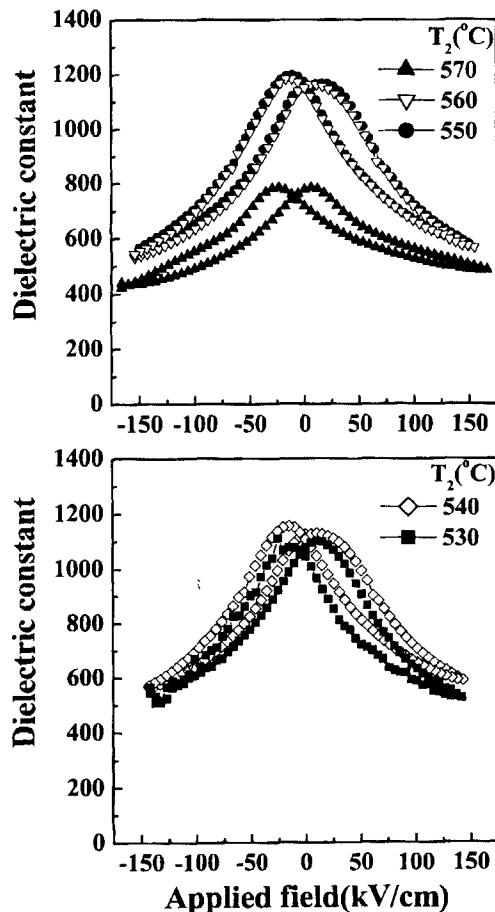


Fig. 7. C-E characteristics of PZT films for various substrate temperatures.

을 알 수 있다.

PZT 박막의 P-E 특성은 Fig. 6에 나타나 있다. 530°C에서 증착한 PZT 박막은 높은 전계에서는 누설 전류가 너무 커서 안정된 P-E 특성이 측정되지 않았다. 박막의 증착온도가 높아질수록 특성이 향상되는 경향을 보이고 있으며, 550°C와 560°C에서 증착한 박막들은 매우 우수한 강유전 특성을 나타내었다. 이 박막들은 250kV/cm(약 12V) 이상에서 완전히 포화되었고 250kV/cm에서의 2P, 과  $| +E_c - (-E_c) |$  값은 각각 60C/cm<sup>2</sup>, 60kV/cm 정도로 Table 1의 다른 연구자들이 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서 얻은 결과들과 비교시 매우 우수한 강유전 특성임을 알 수 있다.

570°C에서 증착한 박막은 열화된 강유전성을 나타내었는데, 이는 Pb 성분의 부족으로 안정된 perovskite 상이 형성되지 못하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 7에 PZT 박막의 C-E 특성을 나타내었다. 530°C에서 증착한 박막은 누설 전류 특성이 열악하여 높은 전계에서 안정된 C-E 곡선을 얻을 수 없었다. P-E curve와 마찬가지로 550°C와 560°C에서 증착한 박막이 가장 좋은 C-E 특성을 나타내었다. Pb 성분이 부족했던 570°C에서 증착한 박막은 유전상수 값이 많이 감소됨을 알 수 있다.

본 연구에서는 2단계 증착법으로 475°C의 저온 ( $T_1$ )에서 perovskite 상을 형성한 후, PZT 박막을 고온 ( $T_2$ )에서 성장시킴으로써  $\text{RuO}_2$  기판 상에서도 Pt 기판에 뒤떨어지지 않는 우수한 전기적 특성을 가지는 PZT 박막을 제조할 수가 있었다. 특히, 550°C~560°C에서 증착된 박막이 가장 우수한 전기적 특성을 보여주었으며, 570°C 이상에서는 누설 전류 특성이 좋아지나, Pb의 양이 화학양론비보다 적어지게 되어 강유전성이 오히려 열화됨을 알 수 있었다.

### 3.2 PZT 압전 박막의 잔류 응력 조절

PZT 박막을 이용한 압전 소자를 제작하는 경우, 박막의 잔류 응력은 소자의 구조적 변형을 일으킬 수 있어서 잔류 응력의 조절이 요구되고 있다.<sup>2)</sup> 박막에 나타나는 잔류 응력은 기판 자체의 잔류 응력, 전극의 증착에 의하여 생성되는 잔류 응력, PZT 박막의 증착에 의하여 생성되는 잔류 응력 등을 모두 포함하는데, 본 연구에서는 PZT 박막의 증착에 의하여 생성되는 잔류 응력만을 고려하였다. 고온에서 스퍼터링법으로 증착된 PZT 박막은 주로 인장 응력의 잔류 응력을 가지게 된다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 기판에 bias를 가해주어 박막과 입사하는 입자 간의 충돌에 의한 원자 충돌 효과를 통하여 압축 응력을 유기시키고자 하였다. PZT 박막은 2 단계 증착법을 사용하여 전기적 특성이 매우 우수한 560°C에서 증착되었다. PZT 박막에 가해준 기판 bias는 각각 0V, -200V, -280V, -360V이었다.

Fig. 8은 RBS로 분석한 기판 bias에 따른 PZT 박막의 조성 및 증착 속도의 변화를 나타내고 있다.  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  비는 기판 bias가 0V에서 -360V까지 변함에 따라 거의 일

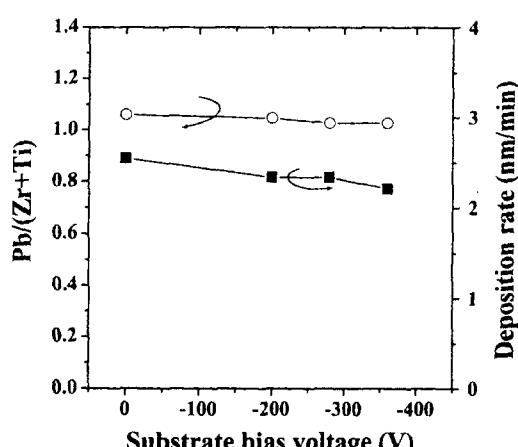


Fig. 8.  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  concentration ratio and the deposition rate of PZT films as a function of substrate bias voltage.

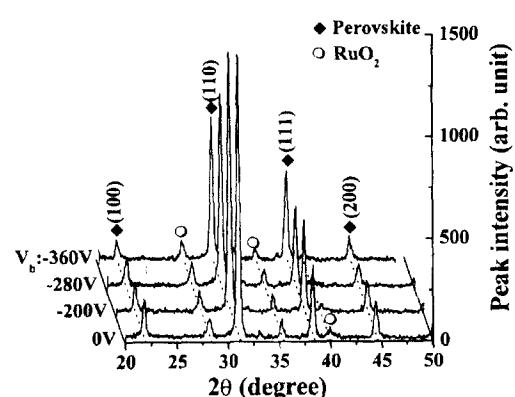


Fig. 9. XRD patterns of the PZT films deposited with various substrate bias voltages.

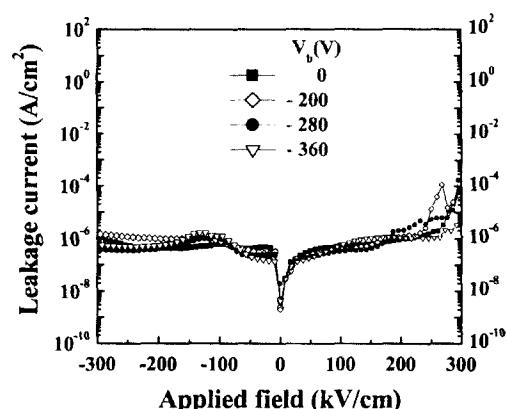


Fig. 10. Variation of leakage current characteristics of PZT films with substrate bias voltage.

정하여 박막의 조성 변화는 없었다. 박막의 증착 속도는 기판 bias가 증가함에 따라 약간씩 감소하였는데, 이는 기판 bias에 의하여 입사하는 이온이 고에너지로 박막 표면에 충돌함으로써 증착된 PZT를 re-sputtering하기 때문이다.

Fig. 9는 기판 bias에 따른 PZT 박막의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다. 설정된 모든 기판 bias의 범위에서 pyrochlore 상이 없는 순수한 perovskite 상의 PZT 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 기판 bias의 크기가 증가할수록 X-선 회절 피크의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 기판 bias에 의하여 가속된 고에너지의 이온 충돌에 의하여 결정성이 손상되어 나타나는 현상이다.

Fig. 10은 PZT 기판 bias에 따른 박막의 누설 전류 특성을 나타낸 것이다. 모든 기판 bias의 범위에서 누설 전류 밀도는 서로 비슷한 경향을 보였는데, 거의 250kV/cm의 전계까지도 take-off 현상이 발생하지 않아서 매우 우수한 누설 전류 특성을 보여주며, PZT 박막의 250kV/cm에서의 누설 전류 밀도는 약  $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$  정도였다. 고에너지의 이온 충돌은 박막의 누설 전류 특성에는 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 11은 PZT 박막의 P-E 특성을 나타낸 것이다. 기판 bias가 가해지지 않은 상태에서 증착한 PZT 박막은 우수한 P-E 특성을 보였으나, 기판 bias의 크기가 증가할수

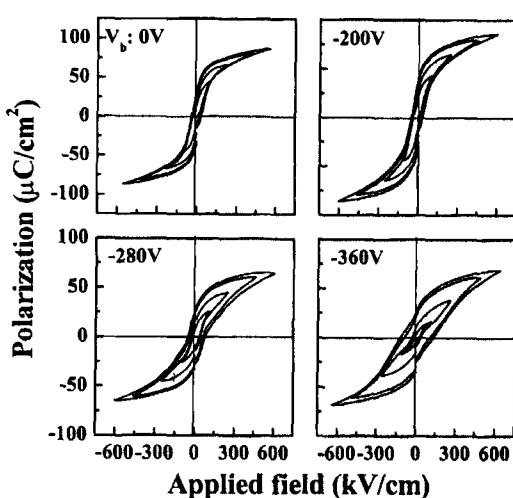


Fig. 11. P-E hysteresis characteristics of the PZT films for various substrate bias voltages.

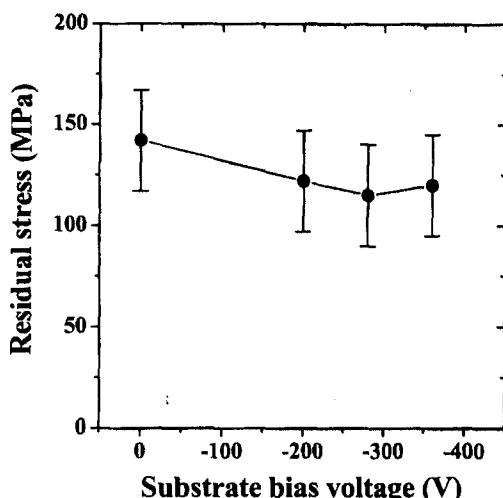


Fig. 12. The residual stresses of PZT films as a function of substrate bias voltage.

록 특성이 열화됨을 볼 수 있다. 이는 박막의 조성이 화학 양론비를 만족하더라도 고에너지의 이온 충돌에 의하여 PZT 박막의 perovskite 결정성이 손상됨으로써 강유전 특성이 열화됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 기판 bias에 따른 PZT 박막의 잔류 응력을 보여준다. PZT 박막 내의 잔류 인장 응력은 150MPa 이하의 값을 보이고 있는데, 이는 기존에 보고된<sup>2,31)</sup> Pt/Ti 기판 위에 스퍼터링법으로 제조된 PZT 박막의 잔류 인장 응력 150~250MPa에 비해서 작은 값이다. 따라서, RuO<sub>2</sub> 기판 위에 2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막은 MEMS 소자의 제작 시, 박막 내의 잔류 응력에 의한 소자 변형의 위험성이 크지 않은 것으로 판단된다. 기판 bias가 증가함에 따라 PZT 박막 내의 잔류 인장 응력은 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 측정 오차를 고려하면 기판 bias에 따른 박막의 잔류 응력 변화는 미미한 것으로 판단된다. 이는 스퍼터 타겟 표면 근처의 플라즈마로부터 탈출

하여 기판 bias에 의해 가속되어 박막에 충돌하는 이온의 양이 매우 적어 원자 충돌 효과에 의한 압축 응력의 발생이 충분히 이루어지지 못하였기 때문으로 생각된다. 외부의 이온 소스(ion source)를 사용하여 대량의 이온을 공급하고 입사하는 이온의 에너지를 가능한 한 줄인다면, 증착되는 PZT 박막의 강유전 특성의 열화없이 이온 충돌 효과에 의한 PZT 박막의 잔류 응력의 조절이 가능할 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RuO<sub>2</sub> 기판 상에서 우수한 전기적 특성을 가지는 PZT 박막의 제조 공정을 확립하고자 하였다. 저온 (475°C)에서 perovskite 상을 먼저 형성시키고, 증착 온도를 증가시켜 PZT 박막을 성장시키는 2단계 증착법을 이용함으로써 고온에서 순수한 perovskite 상을 가지며 누설 전류 특성이 우수한 PZT 박막을 RuO<sub>2</sub> 기판 위에 제조할 수가 있었다. 2단계 증착법으로 RuO<sub>2</sub> 기판 상에 제조된 PZT 박막은 다음과 같은 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있었다:  $2P_c : 60\mu C/cm^2$ ,  $E_c : 60 kV/cm$ ,  $J_L : 10^{-6}A/cm^2$  at 250kV/cm.

2단계 증착법으로 제조된 PZT 박막의 잔류 인장 응력은 기존에 보고된 Pt 전극 위에 증착된 PZT 박막의 잔류 인장 응력보다 작은 150MPa 이하의 값을 보였다. 기판 bias를 이용해 박막으로 입사하는 이온의 에너지를 조절하여 원자 충돌 효과에 의한 잔류 응력의 조절을 시도한 결과, 기판 bias의 증가에 따라 잔류 응력이 약간 감소하는 경향을 보였으나 그 효과는 별로 크지 않았으며, 이온 충돌 손상에 의해 강유전 특성의 열화가 발생하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 LG 전자기술원의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Araujo : Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5281 (1994).
2. H.J. Nam : Ph. D. thesis, KAIST, R.O. Korea, (1998).
3. B. Jaffe, W.R. Cook, JR. and H. Jaffe : Piezoelectric Ceramics, p.272-279, Academic Press Inc., England, (1971).
4. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M. J.E. Ulenaeers and P.K. Larsen : J. Appl. Phys., 78, 1926 (1995).
5. S.K. Dey : Ferroelectric Thin Films : Synthesis and Basic Properties, p.330, eds. C.P. de Araujo, J.F. Scott and G.W. Taylor, Gordon and Breach, Netherlands, (1996).
6. Y. Xu : Ferroelectric Materials and Their Applications, p.208, North-Holland, Netherlands, (1991).
7. H.N. Al-Shareef and A.I. Kingon : Ferroelectric Thin

- Films : Synthesis and Basic Properties, p.195, eds. C.P. de Araujo, J.F. Scott and G.W. Taylor, Gordon and Breach, Netherlands, (1996).
8. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu : Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5027 (1994).
  9. Y. Park, J.K. Lee, I. Chung, and J.Y. Lee : Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 6801 (1999).
  10. H.J. Jung and T.S. Kim : J. Appl. Phys., **79**(12), 9245 (1996).
  11. R. Bruchhaus, H. Huber, D. Pitzer, and W. Wersing : Proc. of the 3rd International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 453 (1991).
  12. S.B. Desu, C.H. Peng, L. Kammerdiner, and P.J. Schuele : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **200**, 319 (1990).
  13. H.N. Al-Shareef, O. Auciello, and, A.I. Kingon : J. Appl. Phys., **77**(5), 2146 (1995).
  14. H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, O. Auciello, and A.I. Kingon : Thin Solid Films, **256**, 73 (1995).
  15. D. Vijay, C.K. Kwok, W. Pan, I.K. Yoo, and S.B. Desu : Proc. Of the 8th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 408 (1992).
  16. R.W. Schwartz, R.A. Assink, and T.J. Headly : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **243**, 264 (1992).
  17. G. Teowee, J.M. Boulton, S.C. Lee, and D.R. Unlmann : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **243**, 255 (1992).
  18. D.J. Taylor, J. Geerse, and P.K. Larsen : Thin Solid Film, **263**, 221 (1995).
  19. W.T. Petuski and D.A. Richardson : Proc. of the 3rd International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 571 (1991).
  20. I. Chung, J.K. Lee, and K.I. Yoo : Integrated Ferroelectrics, **13**, 97 (1996).
  21. R.E. Leuchtner, K.S. Grabowski, D.B. Chrisey, and J.S. Horwitz : Proc. of the 3rd International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 72 (1991).
  22. H.J. Nam : internal report of LG Electronics Institute of Technology, (2000).
  23. E.J. Lee, J.W. Kim and W.J. Lee : Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 2634 (1998).
  24. S.K. Hong and H.J. Kim : J. Appl. Phys., **80**, 822 (1996).
  25. J.A. Taylor : J. Vac. Sci. & Technol., **A9**, 2464 (1991).
  26. V. Orlinov and G. Sarov : Thin Solid Films, **68**, 333 (1980).
  27. D.L. Smith : Thin-film deposition : principles and practice, p.196, McGraw-Hill Inc., Singapore, (1997).
  28. M. Ohring : The Materials Science of Thin Films, p.419, Academic Press Inc., England, (1992).
  29. S.B. Desu : J. Electrochem. Soc., **140**, 2981 (1993).
  30. J.S. Shin and W.J. Lee : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6909 (1997).
  31. R. Bruchhaus, D. Pitzer, R. Primig, M. Schreiter and W. Wersing : Integrated Ferroelectrics, **21**, 461 (1998).