

논문 16-3-3

Rf-sputtering법으로 증착한 PZT박막의 타겟의 Pb 함량에 따른 전기적 특성에 관한 연구

Electrical Characteristics of PZT Thin Film Deposited by Rf-magnetron Sputtering as Pb Excess Content of Target

이규일*, 강현일*, 박 영*, 박기엽**, 송준태*

(Kyu-il Lee, Hyun-il Kang, Young Park, Ki-yub Park, and Joon-tae Song)

Abstract

The role of excess Pb about the crystallization behavior and electrical properties in $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) thin films has not been precisely defined. In this work, the effect of excess Pb content on the ferroelectric properties of these films was investigated. To analyze the effect, PZT films containing various amounts of excess Pb were prepared. PZT thin films were deposited on the Pt/Ti bottom electrode by rf magnetron sputtering method and then they were crystallized by rapid thermal annealing (RTA). The experiment showed that all PZT films indicated perovskite polycrystalline structure with preferred orientation (111) and no pyrochlore phase was observed. As higher excess Pb was included, the films showed that value of leakage current shift from 2.03×10^{-6} to 6.63×10^{-8} A/cm² at 100kV/cm, and value of remanent polarization shift from $8.587 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $4.256 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Electrical properties of PZT thin film affected by Pb excess content of target were explained to be caused of defect among space charges and defect among grain boundaries.

Key Words : PZT, Pb excess, Thin film

1. 서론

강유전체는 물질 자체 내에 영구 쌍극자에 의해 자발 분극이 형성되며, 외부전계에 의해 분극 방향을 반전시킬 수 있는 물질이다. 그 중에서도 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)는 높은 유전율과 높은 잔류 분극 그리고 낮은 항전계를 갖는 물질로써 micro electro mechanical system (MEMS), small fluid

system, ferroelectric random access memory (FRAM) 등의 소재로써 주목을 받고있다.[1-3] 강유전체 박막을 제조하는 방법으로는 dc/rf 마그네트론 스퍼터링법, 졸겔법, MOCVD법, 레이저 어블레이션 등이 있고 이런 제조하는 방법 중 rf 마그네트론 스퍼터링법은 타겟에 영구자석이나 전자석을 이용하여 자장을 형성, 플라즈마를 타겟에 국한시켜 플라즈마 밀도를 높여 방전전압이 낮아도 큰 전류를 얻을 수 있으므로 비교적 불순물이 적고, 높은 에너지의 원자들이 기판에 증착되어 결정성이 좋으며, 여러가지 증착 조건의 조절이 용이하여 양질의 박막을 쉽게 제작할 수 있다는 이점이 있으나 제조된 PZT 박막은 후열처리 과정에서 Pb의 손실이 발생하게 된다[4,5]. 따라서 이때 발생하는 손실을 보상하기 위하여 타겟에 Pb를 첨가하였

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과

(수원시 천천동 300번지)

Fax: 031-290-7159,

Corresponding Author : jtsong@yurim.skku.ac.kr)

** : 부산정보대학 전기전자공학과

2002년 9월 18일 접수, 2002년 10월 22일 1차 심사완료,

2002년 12월 6일 최종 심사완료.

고, 이렇게 제조된 박막은 페롭스카이트 상만이 나타나게 되었다. Pb의 첨가로 인해서 결정화 온도 및 결정의 밀도는 낮아진다고 알려지고 있고 많은 논문에서 PZT/Pt 구조에 대하여 밝히고 있다[7]. 그러나 Pb의 함유량과 전기적인 특성 및 결정구조에 관해서는 소규모적인 연구만이 진행되고 있을 뿐이다. 따라서 본 논문에서는 Pt/Ti 구조 기판위에 PZT를 Pb의 함유량을 변화시키며 증착함으로써 Pb의 함유량과 전기적인 특성에 대한 관계에 대하여 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

PZT는 Pb의 함유량이 각각 5%, 25%, 50%의 비율로 함유된 타겟을 준비하였으며, PZT 박막은 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조 기판위에 기판과 타겟의 간격을 70 mm로 하고, 기판의 온도는 300°C로 유지하며 제조하였다. 박막 성장 시 챔버내의 진공도는 불순물에 의한 박막의 오염을 최소한으로 줄이기 위해 rotary pump와 diffusion pump를 이용하여 초기진공을 2×10^{-6} torr 이상을 유지하였고, 가스는 99.999%의 고순도의 Ar 및 O₂ 가스 비를 18:2로 조절하여 증착 시 압력이 1×10^{-2} torr로 유지하였다. Pb 함유량이 5%, 25%, 50%인 각각의 PZT 타겟에 대하여 rf power를 125 W로 하여 90분간 증착하였고, 스퍼터링 조건을 표 1에 나타내었다. 증착된 박막은 순수한 페롭스카이트 상만이 생성되게 하기 위해서 rapid thermal annealing (RTA) 법을 이용하였다. 열처리 전 박막의 오염을 방지하기 위하여 초기진공을 2×10^{-6} torr로 유지하였고 비결정질 상태의 PZT 박막을 결정화되도록 700°C에서 3분간을 실시하였다. 열처리간 산소의 휘발을 보상하기 위하여 20 sccm의 고순도 산소를 공급하여 작동간 압력을 1.0×10^{-2} torr로 유지하였다. 후열처리에 대한 조건을 다음 표 2에 나타내었다. 후열처리 후 PZT 박막의 결정화 여부와 결정상 규명을 위해 XRD와 SEM을 이용하여 열처리 이후의 PZT 박막의 미세구조를 관찰하였다. XRD는 MacScience M18XHF-SRA를 이용하여 2θ X선회절 범위에서 측정하였고, SEM은 Philips XL30FRG ESEM를 이용하여 25000배로 계면 및 미세구조 상태를 관찰하였으며, PZT 박막의 누설전류 밀도를 측정하기 위해서 Keithley 617 electro meter를 이용하였고, hysteresis 이력곡선의 특성은 Radiant사의 RT-66A를 이용하였다.

표 1. PZT 박막의 스퍼터링 조건.

Table 1. Experimental condition of PZT thin film.

Target	PZT ceramic target
Substrate	Pt(150 nm) / Ti (50 nm) / SiO ₂ / Si
Target-substrate distance	70 (mm)
Base pressure of system	2×10^{-6} torr
Working pressure	1×10^{-2} torr
Ar : O ₂ flow rate	18 : 2 (sccm)
Rf power	125 (W)
Free sputtering	10 (min)
Sputtering time	90 (min)
Substrate temperature	300 (°C)

표 2. PZT 박막의 열처리 조건.

Table 2. Annealing condition of PZT thin film.

Annealing method	RTA(Rapid Thermal Annealing)
Annealing temperature	700°C
Annealing time	70 (min)
Atmosphere gas	O ₂ 20 (sccm)
Base pressure	2×10^{-6} torr
Working pressure	1×10^{-2} torr
Rising temperature velocity	20 ~ 30 (°C/second)
Cooling	Nature

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Pt/Ti구조 전극에 성장한 PZT박막의 결정상변화를 규명하기 XRD로 분석하였다. 하부 전극 위에 성장된 PZT 박막을 RTA방식으로 700°C에서 3분간 열처리하였을 때의 각각의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다. Pb 함유량이 5%의 경우, 그림 1에서 보이는 것과 같이 (101), (111) 방향이 우선 성장하였고, 25% 함유된 경우는 5% 경우에 비해서 (101), (111) 방향의 성장 증가를 볼 수 있다. 50%의 경우는 25%와 비교 시 (111) 방향이 더 성장하였고 (200) 방향이 성장하였음을 알 수 있다. 따라서, Pb의 함유량이 증가할수록 PZT의 결정성을 증가시키는 것을 알 수 있다[6]. 그림 2에서는 각각의 Pb 함유량에 따른 SEM 표면 사진을 나타내었다. 각각의 시편들은 XRD 측정결과에

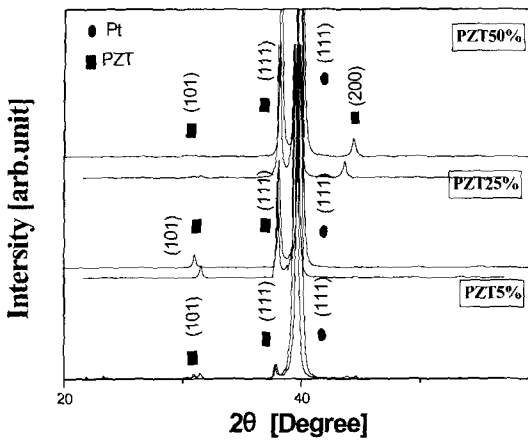
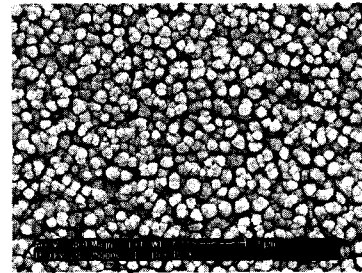
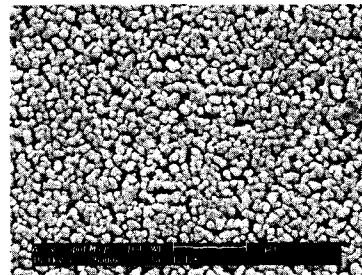


그림 1. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 XRD 결과.
 Fig. 1. XRD patterns of PZT thin film as Pb excess.

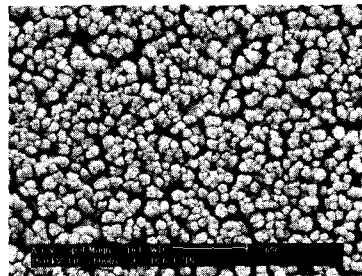
서 나타난 것처럼 페롭스카이트 형태의 결정이 성장되었음을 알 수 있으며 성장된 결정들이 Pb의 함유량이 증가했을 때 결정립간격이 작아지는 것을 볼 수 있다[6,7]. 그림 3에 P-E 이력 곡선 특성을 나타내었다. 각각의 잔류분극과 항전계 값은 300 kV를 인가했을 시에 5%시는 $8.587 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $108.70 \text{ kV}/\text{cm}$ 이고, 25%시는 $3.385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $63.32 \text{ kV}/\text{cm}$ 이며, 50%시는 $4.256 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $85.19 \text{ kV}/\text{cm}$ 을 나타내었는데, 5%와 25% 이력곡선을 통해서 Pb가 함유될수록 잔류분극 값이 작아지는 것을 알 수 있으며 Pb가 50%시에 분극이 $0.875 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 증가했음을 알 수 있다. 항전계는 Pb의 함유량이 5%에서 25%로 증가함에 따라 감소하다가 50%로 접근 시 다시 항전계의 증가를 그림 3을 통해서 알 수 있다. Pb의 과잉함유 및 부족은 캐패시터로써의 특성을 저하시키는 것으로 사료된다[8]. 그림 4는 각각의 Pb 함유량에 따른 인가 전계와 잔류특성간의 관계에 대하여 나타내었다. 인가 전계에 따른 누설 전류는 비 선형적으로 증가하였는데, 전계 $100 \text{ kV}/\text{cm}$ 에서 Pb 함유량에 따른 누설전류 값은 각각 Pb 5%시는 $2.03 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 25%는 $2.63 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, 50%는 $6.63 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 을 나타내었다. Pb의 함유량이 적을수록 누설 전류 값이 증가하는 현상이 발견되었는데, 이는 PZT가 강유전체로 결정화되면서, Pb 휘발로 인한 박막의 결정간격계면에서의 결함과 같은 결정의 공간 전하간에 내부에서의 결함이 발생한 것으로부터 기인된 것으로 판단된다[9].



(a)



(b)



(c)

그림 2. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 SEM 결과
 (a) Pb 5% 함유 (b) Pb 25% 함유 (c) Pb 50% 함유.

Fig. 2. SEM photographs of PZT thin film as Pb excess .
 (a) 5% Pb excess (b) 25% Pb excess (c) 50% Pb excess.

4. 결론

스퍼터링법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조 기판 위에 Pb 함유량을 달리하여 PZT 박막을 400 nm의 두께로 증착시켰고 제작된 각각의 PZT 박막 시료에 대한 결정학적, 전기적 특성은 XRD, SEM, RT -

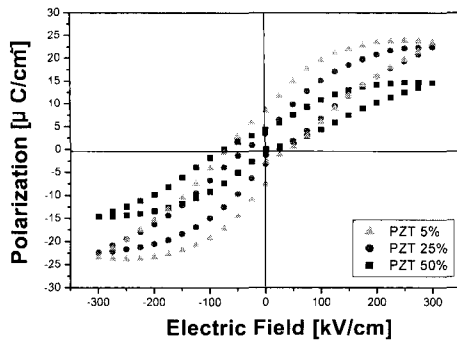


그림 3. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 P-E 이력곡선.
Fig. 3. P-E hysteresis loop of PZT capacitors as Pb excess.

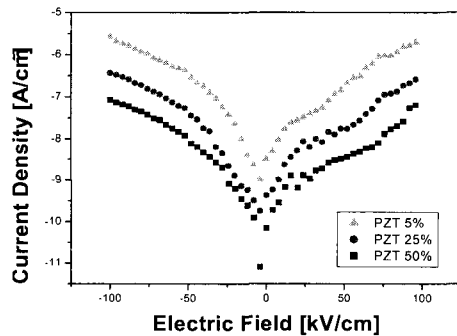


그림 4. Pb 함유량에 따른 PZT 박막의 J-E 결과.
Fig. 4. The current density versus field characteristic of PZT thin film as Pb excess.

66A를 이용하여 측정하였다. XRD와 SEM 사진을 통해 증착된 박막의 결정이 안정된 페로스카이트상이 되었으며 결정의 간격이 작아짐을 확인했고, (111) 방향으로 우선 성장했음을 보였으며 전계를 가했을 때, 타겟의 Pb 함유량이 25% 함유된 박막이 63.32 kV/cm로 가장 낮은 항전계를 갖는 반면, Pb의 함유량이 적은 5%일 때, 8.587 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 가장 높은 잔류분극 값을 나타냈고, 누설전류는 50%일 때, $6.63 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 Pb 함유량이 많을수록 우수한 특성을 나타내는 것을 확인했다. 따라서 스퍼터링법으로 제조된 박막은 Pb 함유량이 증가함에 따라 전기적인 성질 중 누설전류는 감소되고, 잔류분극은 증가되었으며, 항전계는 Pb 함유량

이 25% 시는 감소되다가 50%에서는 Pb의 과잉초과로 인해 증가하는 성질을 보였다. 따라서 각 특징들을 고려하여 박막을 캐패시터로써 제작 시, 타겟의 Pb가 함유량이 25%에 접근 시에 개선된다.

참고 문헌

- [1] 유병곤, "강유전체 메모리 기술과 멀티미디어에의 응용", 한국전기전자재료학회지, 13권, 4호, p. 1, 2000.
- [2] 김광호, "강유전체 메모리 소자의 IC 카드 응용", 한국전기전자재료학회지, 13권, 4호, p. 22, 2000.
- [3] 김상용, 이우선, "FRAM 응용을 위한 강유전체 박막의 형성 기술", 한국전기전자재료학회지, 13권, 4호, p. 27, 2000.
- [4] W. X. Zhang, "Analysis of sputter process on a new ZrTi + PBO target system and its application to low-temperature deposition of ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ films", Appl. Phys., Vol. 35, p. 1868, 1996.
- [5] H. Doi and T. Atsuki, "Influence buffer layers and excess Pb/Zr+Ti ratios on fatigue characteristic of sol-gel derived Pb(Zr, Ti)O₃ thin film", Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 34, No. 9B, p. 5105, 1995.
- [6] T. Atsuki "Surface morphology of lead based thin films and their properties", Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 33, No. 9B, p. 5196, 1994.
- [7] S. M. Ha, "Crystallization and ferroelectric behavior of sputter deposited PZT using a target containing excess Pb and O contents", Thin Solid Films, Vol. 355, p. 525, 1999.
- [8] J. K. Yang, "The effect of excess Pb content on the crystallization and electrical properties in sol-gel derived Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin films", Thin Solid Films, Vol. 377, p. 739, 2000.
- [9] A. Garg and D. C. Agrawal, "Effect of net PbO content on mechanical and electro-mechanical properties of lead zirconate titanate ceramics", Materials Science and Engineering, B56, p. 46, 1999.