

TiO₂ Buffer Layer의 후열처리 온도 증가에 따른 PLZT 박막의 유전특성에 대한 연구

윤지언 · 이인석 · 김상지 · 손영국*

부산대학교 공과대학 재료공학과, 부산 609-735

(2008년 10월 24일 받음, 2008년 11월 4일 수정, 2008년 11월 9일 확정)

본 연구에서는 PLZT 박막이 (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ 조성의 타겟을 이용한 R.F. 마그네트론 스퍼터링공정에 의해 실리콘 웨이퍼 위에 증착되었다. PLZT 박막의 강유전특성을 향상시키기 위해 buffer layer인 TiO₂ 층이 사용되었으며, buffer layer의 후열처리온도 변화에 따른 PLZT 박막의 결정성과 유전특성이 연구되었다. buffer layer이 삽입되지 않은 PLZT 박막의 잔류분극값은 19.13 μC/cm² 이었으며, 반면 TiO₂ buffer layer을 삽입한 후 후열처리 온도를 600°C로 증가시킨 PLZT 박막의 잔류분극값은 146.62 μC/cm²까지 크게 증가하였다. 하부전극 백금(Pt)과 PLZT 박막층 사이에 삽입된 TiO₂ buffer layer의 특성과 PLZT 박막의 유전특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 글로우 방전 분광법 (glow discharge spectroscopy, GDS)이 PLZT 박막(PLZT/(TiO₂)/Pt/Ti/SiO₂/Si wafer)에 대해 수행 되었다.

주제어 : PLZT 박막, TiO₂ buffer layer, 후열처리, 강유전특성, R.F. 마그네트론 스퍼터링법

I. 서 론

최근 전자소재 산업의 중요성이 부각되면서 전자재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그로 인해 전자소자들의 크기는 더 이상 축소되지 못할 만큼 전자소재 산업이 발전하였으며, 더불어 고유전율, 높은 잔류분극, 작은 누설전류를 지니는 고특성 유전체재료에 관한 연구뿐만 아니라 박막공정 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-2].

그 중 강유전체는 비휘성메모리 (ferroelectric random access memories, FeRAM), 절연체, 압전소자, 캐퍼시터, 반도체 소자 및 여러 전자 부품 등에 널리 응용되고 있어 많은 관심을 불러 일으키고 있다 [3]. 이러한 강유전체 재료들은 페로브스카이트 (Perovskite, ABO₃) 구조적 특성을 가지며 높은 유전상수(dielectric constant)와 우수한 압전특성을 지니고 있다 [4]. 일반적으로 강유전체 재료는 비스무스(Bi)계인 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) [5], (Bi_{4-x}La_x)Ti₃O₁₂ (BLT)[6] 와 납(Pb)계인 Pb(Zr,Ti)O₃계 (PZT)[7] 로 주로 이루어져 있으며 그 외에도 다양한 조성에 관한 PLZT 박막들이 연구되었다 [8-11]. 한편 1950년대에 발견된 PZT 물질은 PbZrO₃ 와 PbTiO₃ 의 고용체로서 큰 유전율($\epsilon_r > 1000$)을 가지고 있으나 누설전류의 특성은 좋지 못하다.

이러한 단점을 극복하기 위해 Pb 격자 자리에 란타늄(La)이 격자치환(lattice substitution)된 (Pb,La)(Zr,Ti)O₃형 PLZT가 등장하였다[12-14]. PLZT 박막은 높은 유전율을 지니며 누설전류특성과 피로특성이 우수하며, 압전성, 초전성, 강유전성, 광전성 등 다양한 특성을 지니고 있다. 이러한 이유로 최근에 PLZT 박막에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다 [8-11]. 그리고 최근에는 강유전체의 특성을 향상시키기 위한 다른 방법으로 PLZT 박막공정중 buffer layer(buffer layer)을 삽입하는 방법이 연구되고 있다 [15-17].

따라서 본 연구에서는 PLZT 박막의 강유전특성을 향상시키기 위해 TiO₂ buffer layer의 후열처리에 관한 연구를 수행하였으며, 이를 위해 PLZT 박막은 PLZT/(TiO₂)/Pt/Ti/SiO₂/Si 다층막 형태로 설계되었으며 R.F. 마그네트론 스퍼터링 박막공정에 의해 증착되었다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용된 장치는 R.F. 마그네트론 스퍼터링 장비이다. 스퍼터링장비는 R.F. 제너레이터 1개, DC 제너

* [전자우편] junege@pusan.ac.kr

레이터 2개와, 진공펌프로는 Rotary 펌프와 Diffusion 펌프로 구성되었다. 또한 기판을 가열하기 위해 할로겐 램프 4개가 사용되었으며, 기판과 타겟과의 거리는 40 mm로 구성되어 있다.

기판으로는 1~2 Ω 저항값을 가진 (100) 방향성의 P 타입 실리콘(Si) 웨이퍼를 사용하였다. 그리고 타겟으로는 지름이 50.8 mm 인 (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ (PLZT) 타겟을 사용하였다. PLZT 박막을 증착시 초기진공은 2.0×10⁻³ Pa 이며 증착진공은 1.3 Pa 이다. 증착에 앞서 Si 기판을 아세톤과 알코올을 각각 10분씩 초음파세척을 하였으며, 하부전극인 Pt와 Si 기판과의 접합성(adhesion)을 향상시키기 위해 Ti 층을 먼저 Si 웨이퍼 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 30nm 의 두께로 증착한 후, 하부전극용으로 Pt를 R.F. 스퍼터링 방법으로 250nm 두께로 증착하였다. PLZT 박막의 증착에 앞서 buffer layer으로 TiO₂ 층을 R.F. 스퍼터링방법으로 약 30nm 두께로 증착하였다. R.F. 스퍼터링시 출력과위는 80W, Ar : O₂의 가스 비율은 9:1로 고정된 채 30 sccm 으로 주입하였다. TiO₂ buffer layer을 증착한 후 400°C 와 600°C 온도로 후열처리 하였으며, 후열처리 방법으로는 급속열처리 방법(rapid thermal annealing method, RTA)을 사용하였다. TiO₂ buffer layer을 증착한 후 PLZT 박막을 300°C 기판온도와 120W 의 R.F. 파워로 증착하였다. 이때 Ar과 O₂ 가스의 비율은 9:1, 30 sccm으로 고정하였고 최종 PLZT 박막을 증착한 후에 후열처리를 700°C에서 행하였다. R.F. 마크네트론 스퍼터링 증착시 조건들을 Table 1 에 요약하였다.

박막의 두께는 알파스텝(α-step)을 사용하여 측정되었으며, PLZT 박막내의 결정상(crystalline phase) 과 결정성(crystallinity)은 X선 회절(X-ray diffraction: XRD,

Rigaku, D/MAX 2200)장치에 의해 분석되었다. 또한 PLZT 박막의 이력곡선(혹은 분극곡선)은 강유전체 테스터(Precision LC, Radiant Technologies)를 사용하여 측정되었으며, 최종 PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막구조에서 박막두께별 정성 및 정량변화를 알아보기 위해서 글로우 방전 분광분석법(glow discharge spectroscopy: GDS, KBSI, JY 10000R.F., Jobin Yvon)이 이용되었다.

III. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 상온(as-deposited), 400°C 및 600°C 온도에서 후열처리된 TiO₂ buffer layer의 X선회절(XRD) 패턴을 나타낸다. 후열처리 되지 않은 TiO₂ 층에서는 X선회절 강도가 약한 TiO₂ Anatase상 피크들이 주로 관찰 되었고, 후열처리 온도를 400°C 에서 600°C로 증가시킴에 따라 Anatase상 피크 강도는 감소하고 비교적 높은 강도의 회절 피크를 가지는 TiO₂ Rutile상들이 주로 관찰되었다. 이러한 결과는 TiO₂상들이 후열처리 온도가 증가함에 따라 Anatase상에서 Rutile상으로의 상전이 현상에 의한 것으로 사료 되어진다 [18].

Figure 2에서는 PLZT 박막층이 증착된 PLZT/(TiO₂)/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막구조에서 (a) TiO₂ buffer layer이 삽입되지 않은 PLZT 박막, (b) TiO₂ buffer layer 삽입 후 후열처리 되지 않고 증착된 PLZT 박막및 TiO₂ buffer layer 삽입 후 (c) 400°C 그리고 (d) 600°C로 후열처리된 PLZT 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 본 연구에서 증착된 PLZT

Table 1. The deposition conditions for TiO₂ and PLZT thin films.

Conditions	TiO ₂ buffer layer	PLZT layer
Base pressure (Pa)	2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³
Working pressure (Pa)	1.3	1.3
R.F. Power (W)	80W	120W
Reactive gas ratio	Ar : O ₂ (9 : 1)	Ar : O ₂ (9 : 1)
Substrate temperature (°C)	Room temperature (RT)	300
Post annealing temperature (°C)	RT to 600°C	700°C

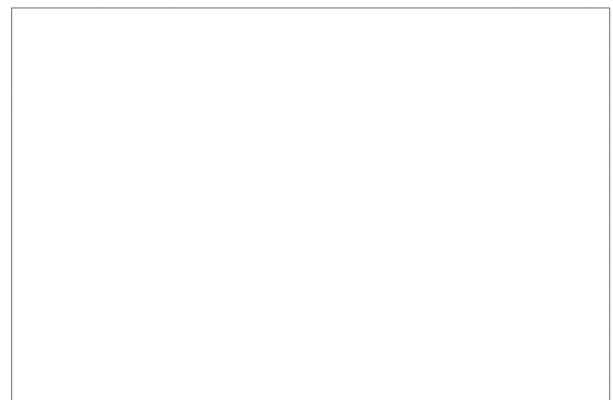


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO₂ buffer layers annealed at different temperatures: (a) as-deposited TiO₂ layer, (b) RTA 400°C and (c) RTA 600°C

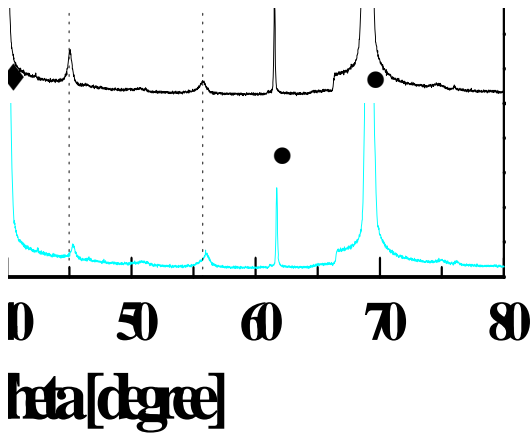


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PLZT (PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si) thin films in which TiO₂ buffer layers were annealed at different temperatures: (a) no TiO₂ layer, (b) as-deposited TiO₂ layer, (c) RTA 400°C and (d) RTA 600°C

박막들은 모두 (100), (110), (111), (200) 및 (221) 다배향 (multi-orientation) 성장한 PLZT 결정립 구조를 가지는 미세구조로 관찰되었다. Figure 2에서 buffer layer이 삽입되지 않은 PLZT 박막은 비교적 높은 회절강도를 가지는 PLZT (100), (110) 및 (200) 결정립 방향과 미세한 회절강도를 가지는 PLZT (111) 및 (221) 결정립으로 이루어졌다. 후열처리 온도를 상온에서 400°C로 증가시키기에 따라 PLZT(100) 회절 피크강도는 급격하게 감소함과 동시에 PLZT (111) 방향으로 우선배향(preferred orientation)된 결정립 성장 거동을 보였다. 그리고 후열처리 온도를 600°C로 더욱더 증가함에 따라 PLZT (100) 혹은 (200) 결정립의 회절피크는 거의 사라진 반면 PLZT (111) 피크강도는 증가하였다. 이러한 PLZT 박막의 결정성의 변화는 TiO₂ buffer layer 후열처리 온도에 따른 TiO₂ 결정립 변화에 따른 미세구조의 변화에 의한 것이다. 일반적으로 물리적 박막공정(physical vapor deposition, PVD)인 스퍼터링 공정에 의해 증착된 산화물 TiO₂ 박막은 다량 혹은 미량의 기공(pore), 결함(defect), 불순물(trapped Ar 원자) 및 격자 잔류응력(residual stress)을 포함한다. 따라서 TiO₂ buffer layer 증착 후 가한 후열처리는 TiO₂ buffer layer내의 결정립 구조의 회복과정(recovery process), 즉 TiO₂ buffer layer 증착시 발생된 격자결함(lattice defects)과 잔류응력의 회복현상에 기여한다. 이러한 후열처리에 따른 TiO₂ buffer layer내 결정립 회복과정은 온도증가에 따른 TiO₂

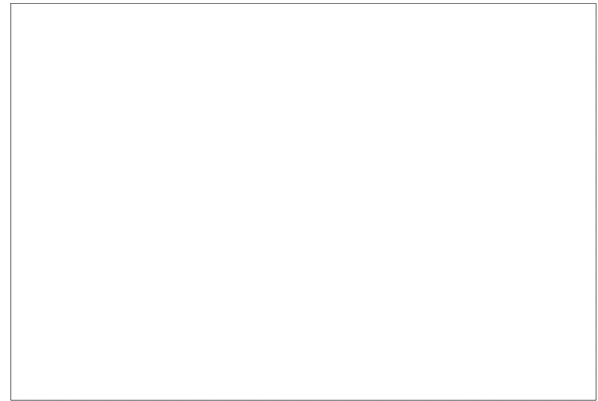


Fig. 3. The P-E hysteresis loops of PLZT thin films with different TiO₂ post annealing temperatures.

buffer layer내 계면확산계수(grain boundary diffusivity)의 증가에 의한 것으로 알려져 있다 [19]. 일반적으로 이러한 후열처리에 따른 결정립 회복과정은 TiO₂ buffer layer 격자 변형에너지(strain energy)를 낮추는 과정이다. 또한 G. Leclerc[20]는 TiO₂ 층의 삽입으로 인해 PLZT 박막이 (111)방향으로 우선배향 되도록 도움이 된다고 보고한 바 있다.

Figure 3과 4는 TiO₂ buffer layer이 삽입된 PLZT 박막의 분극곡선과 잔류분극(P_r)값을 나타낸다. 이 결과에 따르면 TiO₂ buffer layer가 후열처리된 후 증착된 PLZT 박막이 상대적으로 우수한 분극특성을 보임을 알 수 있다. TiO₂ buffer layer가 없는 PLZT 박막의 잔류분극은 19.13 μC/cm²

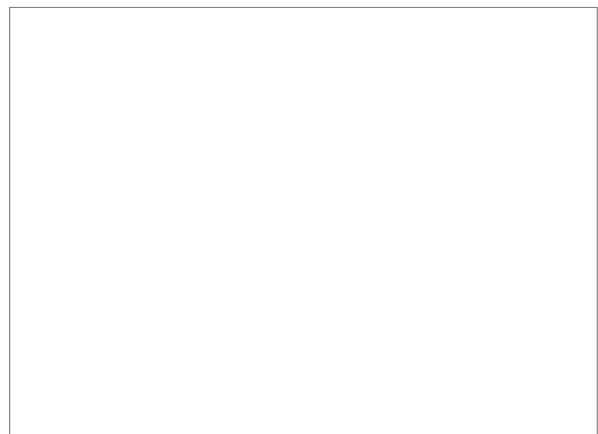


Fig. 4. The remnant polarizations of the PLZT thin films with different TiO₂ post annealing temperatures. (a) no TiO₂ layer, (b) as-deposited TiO₂ layer, (c) RTA 400°C and (d) RTA 600°C



Fig. 5. GDS depth profiles of PLZT (PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si) thin films with different TiO₂ post annealing temperatures. (a) no TiO₂ layer, (b) as-deposited TiO₂ layer, and (c) RTA 600°C

인데 비해 TiO₂ buffer layer이 있는 PLZT 박막의 잔류분극은 후열처리 온도가 상온에서 600°C까지 증가함에 따라 83.04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 146.62 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 까지 높게 증가되었다.

이는 XRD 결과에서도 보았듯이 후열처리 온도 증가에 따라 PLZT 박막의 결정성의 향상에서 기인한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 PLZT 박막의 유전특성은 박막의 결정립의 배향 형태에 따른 미세구조의 변화에 의해 크게 좌우되었다.

Figure 5는 PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막의 깊이별 원자분율을 나타낸 GDS 그래프이다. Figure 5(a)는 TiO₂ buffer layer이 없는 PLZT 박막의 결과를 나타낸다. 이 그래프에서 보듯이 하부전극인 Pt 원소는 약 0.5부터 1.0 μm 침투 깊이까지 서서히 증가하는 경향을 보였다. 이는 하부전극인 Pt 원소가 PLZT층으로 확산되었음을 의미한다. 반면 Figure 5(b)에서 TiO₂ buffer layer을 삽입한 PLZT 박막의 경우, Pt 원소 곡선이 0.7 μm 침투깊이 부근에서 급격하게 수직 상승하는 경향을 보였다. 이는 Pt 원소가 PLZT층으로의 확산이 거의 일어나지 않았음을 의미한다. 따라서 이러한 결과를 정리하여 볼 때 PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막구조내의 TiO₂ buffer layer은 Pt 원소가 PLZT층으로의 확산을 막아주는 일종의 확산방지막(diffusion barrier) 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 PLZT 박막의 결정성의 향상을 위해 기판온도를 300°C에서 증착한 후 700°C에서 후열처리 하였다. 하지만 이러한 PLZT 박막층의 직접적인 고온 후열처리시 PLZT 박막층내의 Pb가 박막표면으로 일차적으로 확산하는 휘발현상이 발생하고, 이로 인해 순차적으로 하부전극의 Pt가 PLZT층으로 확산되어 결론적으로 PLZT 강유전체 박막의 유전특성이 저하되는 문제점이 초래될 수 있다. Adach[21]는 SiO₂ 기판위에 PbTiO₃ 박막을 R.F. 마이네트론 스퍼터링 방법으로 증착했을 때 전기전도성을 나타내는 결정성 Pb가 PLZT 박막층내에 석출됨을 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 PLZT 박막구조(PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si)에서 Pt 하부전극과 PLZT층 사이에 TiO₂ buffer layer을 삽입하므로써 PLZT 박막의 700°C 후열처리시 발생하는 Pt 하부전극의 확산현상을 방지할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PLZT 강유전체 박막을 R.F. 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. PLZT 박막구조(PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si)에서 TiO₂ buffer layer의 후

열처리에 따른 PLZT 박막의 강유전특성의 변화와 그 원인을 밝히기 위해 미세구조 및 박막 깊이별 정성/정량 분석이 실시 되었다. 또한 PLZT 강유전특성을 위해 이력곡선 및 잔류분극이 측정되었다.

1. 700°C 후열처리된 PLZT 박막의 미세구조를 살펴본 결과 TiO₂ buffer layer이 없는 PLZT 박막의 경우 PLZT (100), (110), (111), (200) 및 (221) 다배향 결정립으로 구성된 미세구조를 가지며 TiO₂ buffer layer이 있는 PLZT 박막의 경우 상대적으로 PLZT (111) 우선배향된 결정립으로 구성된 미세구조를 가짐이 확인되었다. 또한 TiO₂ buffer layer의 후열처리 온도를 증가시킴에 따라 PLZT (111) 방향의 결정성이 증가함을 알 수 있었다.
2. TiO₂ buffer layer의 후열처리온도를 증가함에 따라 PLZT 박막은 우수한 분극특성을 보였다. TiO₂ buffer layer이 없는 PLZT 박막의 잔류분극은 19.13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 인데 비해buffer layer이 있는 PLZT 박막의 잔류분극은 후열처리 온도가 상온에서 600°C까지 증가함에 따라 83.04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 146.62 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 까지 높게 증가되었다. 이는 TiO₂ buffer layer 후열처리 온도 증가에 의한 PLZT 박막의 결정성 향상 때문으로 사료된다.
3. PLZT 박막구조(PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si)에서 Pt 하부전극과 PLZT층 사이의 TiO₂ buffer layer를 삽입하므로써 하부전극의 Pt가 PLZT층으로의 확산현상이 일어나지 않음을 확인 할 수 있었다. 이는 PLZT 박막구조내의 TiO₂ buffer layer은 Pt 원소가 PLZT층으로의 확산을 막아주는 일종의 확산방지막(diffusion barrier) 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
- [2] Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, Phys. Today **50**, 22 (1998).
- [3] J. F. Scott, Science **315**, 954 (2007).
- [4] A. Sarkar, S.B. Krupanidhi, Solid State Commun., **143**, 510 (2007).
- [5] H.H. Park, S.B. Jung, H.H. Park, T.S. Kim, R.H. Hill, Sensor. Actuator. **126**, 289 (2007).
- [6] W. Yunyi, Z. Duanming, Y. Jun, W. Yunbo, Mater. Sci. Eng. B **149**, 34 (2008).
- [7] Z. Bi, Z. Zhang, P. Fan, J. Phys. Conference Series, **61**, 120 (2007).
- [8] G. Leclerc, B. Domenges, G. Poullain, R. Bouregba, Appl. SuR.F.. Sci. **253**, 1143 (2006).
- [9] R. Singh, T.C. Goel, S. Chandra, Mater. Res. Bull. **43**, 384 (2008).
- [10] J. Wang, Z.G. Wu, X.M. Yuan, S.R. Jiang, P.X. Yan, Mater. Chem. Phys. **88**, 77 (2004).
- [11] Khodorov, M.J.M. Gomes, Thin Solid Films **515**, 1782 (2006).
- [12] G. H. Haertling, J Amer. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).
- [13] Q. Zhang, Appl. Phys. **37**, 98 (2004)
- [14] Y. Wang, Q. Y. Shao, Appl. Phys. Lett. **88**, 122902 (2006).
- [15] C. K. Kwok, S. B. Desu, J. Mater. Res. **8**, 339 (1993).
- [16] E. M. Alkoy, K. Uchiyama, T. Shiosaki, S. Alkoy, J. Appl. Phys. **99**, 106 (2006).
- [17] S. Ezhilvalavan, V.D. Samper, J.Y. Ying, Ally. Phys. Lett. **87**, 252907 (2005).
- [18] A.K. Sharma, R.K. Thareja, U. Willer, W. Schade, Appl. Surf. Sci., **206**, 137 (2003).
- [19] P.H. Mayrhofer, L. Karlsson, J. Sjolen, T. Larsson and C. Mitterer, Appl. Phy. Lett., **83**, 2049 (2003).
- [20] G. Leclerc, B. Domenges, G. Poullain, R. Bouregba, Appl. Surf. Sci., **253**, 1143 (2006).
- [21] H. Adachi, K. wasa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **200**, 103 (1990).

The Dielectric Properties of PLZT Thin Films as Post Annealing Temperatures of TiO₂ Buffer Layer

Ji-Eon Yoon, In-Seok Lee, Sang-Jih Kim, and Young-Guk Son*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

(Received October 24, 2008, Revised November 4, 2008, Accepted November 9, 2008)

(Pb_{0.98}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ (PLZT) thin films with TiO₂ buffer layers were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by an R.F. magnetron sputtering method in order to improve the ferroelectric characteristics of the films. And the ferroelectric properties and crystallinities of the PLZT thin films were investigated in terms of the effects of the post annealing temperatures of TiO₂ buffer layers between a platinum bottom electrode and PLZT thin film. The ferroelectric properties of the PLZT thin films improved as increasing of the post annealing temperatures of TiO₂ layers, thereby reaching their maximum at 600°C

Keywords : PLZT thin film, TiO₂ buffer layer, Post annealing, Ferroelectric property, R.F. magnetron sputtering

* [E-mail] jiunege@pusan.ac.kr