

## PZT 박막의 급속열처리시 Pb 함량이 상변태에 미치는 영향

주재현 · 길덕신 · 주승기  
서울대학교 공과대학 금속공학과  
(1993년 7월 8일 접수)

### Effect of Pb Content on the Phase Transformation of Sputter-Deposited PZT Thin Film During RTA

Jae-Hyun Joo, Deok-Sin Kil and Seung-Ki Joo  
Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National University  
(Received July 8, 1993)

#### 요 약

반응성 스퍼터링으로  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막을 제조한 뒤 급속열처리하여  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막내의 Pb 함량이 상변태에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막의 결정구조는 급속열처리 온도 뿐만 아니라 Pb 함량에 따라 서로 민감하게 변화하였다. Pb 함량이 증가함에 따라 perovskite 상으로의 변태 온도가 낮아지고 그 전이 영역도 줄어들었으며 박막의 격자가 팽창되었다. 급속열처리 온도를 높임에 따라서 증착직후의 상은 Pb 함량에 의존한 세가지 서로 다른 상변태 경로를 통하여 perovskite 상으로 상전이를 하였고, perovskite 상으로의 상변태시 핵생성 활성화에너지가 핵성장 활성화에너지보다 큼을 확인하였다.

#### ABSTRACT

$Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  thin films were prepared by reactive co-sputtering and annealed by RTA(Rapid Thermal Annealing) process. Effect of Pb content in  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films on the phase transformation was intensively studied. It has been found out that depending on the Pb content as well as RTA temperature, crystal structure of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films change greatly. It turned out that transformation temperature for perovskite can be lowered and the width of transition temperature region was reduced by increasing Pb content in the film. And the lattice was expanded with increasing Pb content. With increasing RTA temperature, as-deposited phase was transformed into perovskite through three different transformation paths depending on Pb content. It was confirmed that activation energies for nucleation of perovskite structure are much larger than those of its growth.

#### 1. 서 론

최근 강유전체 PZT 박막의 압전성, 초전성, 강유전성을 이용한 표민탄성파소자<sup>1)</sup>, 초전감지소자<sup>2)</sup>, 비휘발성 기억소자<sup>3)</sup> 등 여러 박막소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4)</sup>. PZT 박막은 sputtering<sup>5)</sup>, sol-gel<sup>6)</sup>, CVD<sup>7)</sup>, laser ablation<sup>8)</sup> 등 여러 방법으로 제조되고 있고 이중 양질의 박막을 쉽게 제작할 수 있는 sputtering 방법은 조성 조절이 힘든 단점을 가지고 있지만 현재 co-sputtering 방법으로 이러한 문제점을 해결하고 있다. 여러 방법으로 제조된 대부분의 증착직후 PZT 박막은 비정질

상태이며 소자에 적합한 특성을 나타내는 perovskite 상을 형성시키기 위해서는 후열처리 공정이 필수적이다. 그러나 관상로나 급속열처리를 이용한 후열처리 공정이 부적절하면 준안정상인 pyrochlore 상<sup>9)</sup>이 형성되어 소자 특성을 현저히 저하시킨다. perovskite 상으로의 변태시 나타나는 pyrochlore 상을 줄이기 위해서는 상변태 과정에 대한 연구가 필수적이지만, 피상에서 여러 PZT 반응 기구에 대한 보고<sup>10)</sup>와는 대조적으로 박막에서의 상변태에 관한 연구는 많이 연구되고 있지 않다<sup>11,12)</sup>. 본 연구에서는 co-sputtering 방법으로 여러 Pb 조성의  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  시편을 형성한 뒤 급속열처리하여, Pb 조성에

**Table 1.** Deposition Condition

Gas Flow		Ar(2 sccm), O <sub>2</sub> (18 sccm)			
Pressure		10 mtorr			
Substrate Temperature		350°C			
Substrate Rotation		5 rpm			
Substrate-Target Distance		6 cm			
Power	Target	sample # 1	sampel # 2	sample # 3	sample # 4
	Pb(V)	218	221	223	225
	Zr(W)	230	230	230	230
	Ti(W)	380	380	380	380
	Pb/(Zr + Ti)	0.707	0.854	0.997	1.140
	PbOx/(ZrOx + TiOx)	1.187	1.499	1.810	2.121
Deposition rate (Å/min)		61.69	70.80	79.61	88.43

다른 PZT 박막의 상변화를 관찰하였다.

tive Medium Approximation)<sup>13)</sup>으로 구하였다.

**2. 실험방법**

**3. 결과 및 고찰**

상향식 3-gun magnetron co-sputter 장치에 Pb(4N), Zr(3N), Ti(3N) 금속 타겟을 장착한 후, Pb 타겟에 DC를 Zr과 Ti 타겟에 RF를 각각 독립적으로 인가한 후 반응성 스퍼터링으로 PZT 박막을 형성하였다. 박막의 조성은  $\alpha$ -step으로 측정한 실제 증착속도비와 EDS 측정한 조성비로부터 보정하여 Zr : Ti비가 0.4 : 0.6이 되도록 각각의 전력을 조절하였다. 모든 시편은 SiO<sub>2</sub>(5000 Å)와 Pt (2500 Å)을 입힌 Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며 초기 진공을 10<sup>-6</sup> torr 이하로 뽑은 뒤 350°C로 기판을 가열한 후 기판회전속도가 5 rpm, 기판과 타겟 사이의 거리가 6 cm인 조건으로 PZT막을 3500 Å 증착하였다. 이때 각 시편의 pre-sputtering은 10분 이상하여 반응성 스퍼터링시 타겟 표면산화 정도를 포화시켜 증착 속도를 일정하게 유지하였다. 급속열처리시 Pb 조성에 따른 상변화를 관찰하기 위해서 ZrO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 증착 속도비를 일정하게 유지하고 PbOx 증착 속도를 변화시켜 여러 Pb 조성의 시편을 제작한 후, 100°C 간격으로 공기중에서 급속열처리하였다. 여러 Pb 조성 시편들의 급속열처리 온도에 따른 상변화와 굴절을 변화는 XRD와 Ellipsometer로 측정하였고, Pb 조성에 따른 급속열처리 후의 표면 형상 변화는 SEM으로 관찰하였다. 급속열처리 온도에 따른 영향을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여, 특정 Pb 조성의 시편을 제작한 뒤 500°C 부터 800°C 까지 50°C 간격으로 급속열처리를 행하였다. 급속열처리를 행한 후 온도에 따른 상변화는 XRD로 관찰하였고, 온도에 따른 상변화율은 굴절률을 측정하여 유효 매개 근사법(Effec-

반응성 스퍼터링으로 막을 형성할 때 아르곤 가스에 대한 산소 가스의 유량비가 작으면 각 원소의 증착 속도비와 막의 조성이 거의 일치하였으나 산소 분위기 후열처리시 막에 균열이 생성되었다<sup>14)</sup>. 이러한 후열처리시 균열 방지를 위하여 산소 가스 유량비를 크게하여 스퍼터링 하던 증착 속도비와 막조성이 상당히 차이가 나게 되므로 다음과 같이 보정하였다. 먼저 각원소의 증착 속도(PbOx, ZrOx, TiOx)를 측정han뒤에<sup>14)</sup> Fig. 1과 같이 증착 속도비와 EDS로 측정한 실제 조성비와의 관계로부터 Zr/Ti비가 0.4/0.6이 되도록 Zr에 230 W, Ti에 380 W를 인가하였다. 급속열처리시 Pb 함량에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 Table 1의 조건으로 시편을 제작하였다. Fig. 2(c)은 이들 시편의 EDS 측정 결과로, 증착 속도비(Fig. 2(a))와는 상당한 차이가 있었으나 Fig. 1로부터 계산한 비(Fig. 2(b))와 비슷하였다. EDS 측정 결과로 보정한 시편의 조성은 Zr : Ti 비율이 0.4 : 0.6 이었고 Pb/(Zr+Ti) 조성비는 0.707, 0.854, 0.997, 1.140 이었다. Fig. 3는 각각의 Pb 조성의 시편들을 할로겐 램프를 이용한 급속열처리 장치로 500°C, 600°C, 700°C, 800°C로 30초간 열처리한 후 XRD를 측정한 결과로, 급속열처리 온도를 높임에 따라서 증착직후의 상(\*)들이 중간상(◎)을 거쳐 perovskite상(●)으로 상전이 함을 보여주며, Pb 함량이 증가할수록 Fig. 4에서 도식적으로 나타낸 것과 같이 중간상에서 perovskite상으로의 전이 온도가 낮아지고 상전이 온도영역도 감소하였다. Fig. 5는 증착직후 시편들의 XRD 결과를 함께 나타낸 것이다.

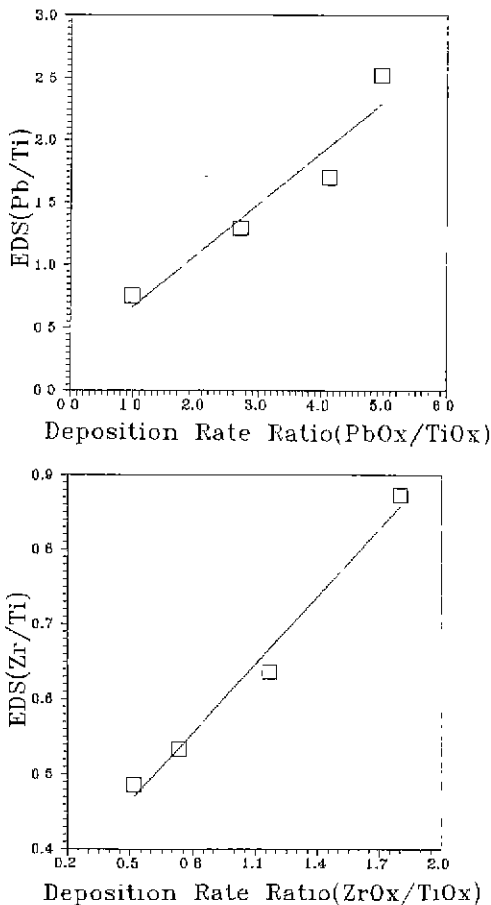


Fig. 1. The relation between deposition rate and composition of deposited films. (a) Pb/Ti vs. PbOx/TiOx, (b) Zr/Ti vs. ZrOx/TiOx

증착직후의 상은 증착방법, 증착조건, 기판에 크게 의존하며, 본 연구에서는 M. Sayer<sup>11)</sup> 등이 스퍼터링 방법으로 증착직후의 상으로 사방정계  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>를 얻은 결과와는 달리 삼사정계 Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>와 육방정계 PbO<sub>1.37</sub>이 혼재된 상이었다. Fig. 5(a)의 회절선 A, B는 Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>상에 의한 것이고 회절선 B, C는 PbO<sub>1.37</sub>상에 의한 것으로, Fig. 5(b)와 같이 Pb 함량이 증가할수록 회절선 B의 강도에 대한 회절선 A의 강도 비율이 감소하고 회절선 C의 강도 비율이 증가하는 것으로 확인할 수 있었다. Pb 함량이 증가함에 따라 이들 회절선은 모두 감소하였고 이를 먼간 거리의 변화율로 나타내면 Fig. 5(c)와 같다. Pb 함량에 따른 먼간 거리 변화는 Fig. 6과 같이 800°C로 30초간 열처리하여 얻은 perovskite상에서도 관찰할 수 있었고, 모든 면의 먼간 거리가 증가하는 것으로부터 Pb 함량이

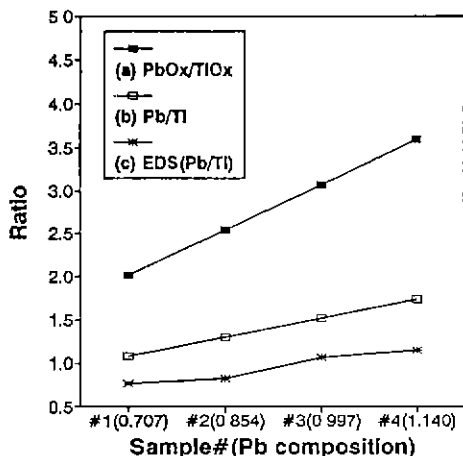


Fig. 2. (a) Deposition rate ratio(PbOx/TiOx), (b) Pb/Ti ratio calculated from Fig. 2. (c) Pb/Ti ratio measured by EDS.

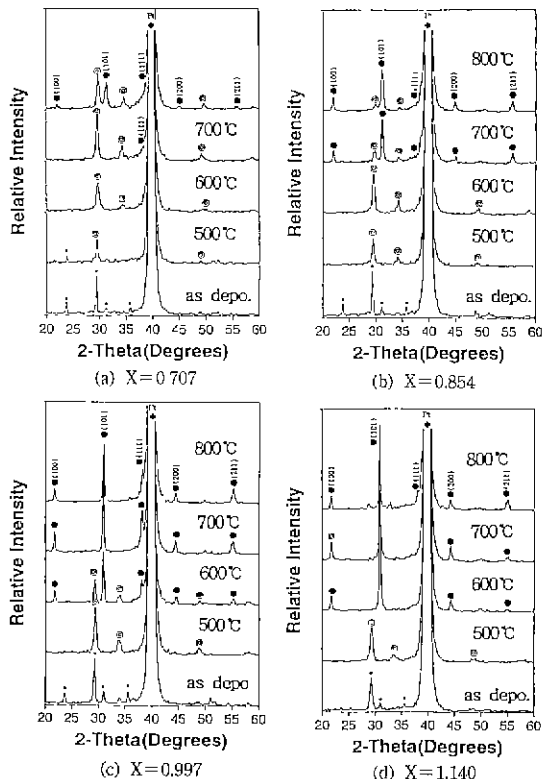


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pb<sub>x</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> films with Pb content and RTA temperature(\*: as-deposited phase ○: intermediate phase ●: perovskite phase). (a) X=0.707, (b) X=0.854, (c) X=0.997, (d) X=1.140

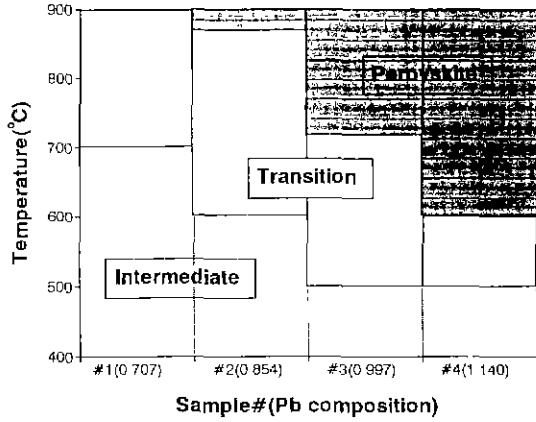


Fig. 4. Schematic diagram of phase transformation of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  film with Pb content and RTA temperature.

증가할수록 격자가 팽창함을 알 수 있었다. Fig. 7은 각 조성 시편들의 급속열처리 온도에 따른 XRD 결과로 B는 증착직후의 상(\*)과 중간상(○)들의 회절선이고, D는 perovskite상(●)의 (101) 면의 회절선이다. 급속열처리 온도가 증가함에 따라서 회절선 B의 회절각 이동은 심하지만 회절선 D의 회절각은 일정한 것으로부터, 증착직후 상들이 중간상으로 상전이할 때는 격자 변형이 수반되지만 perovskite상이 형성되면 그 격자 크기는 일정하고 Pb 조성에 의해서만 영향을 받음을 알 수 있다. Fig. 8는 굴절률 측정 결과로 증착직후의 상에서 perovskite상으로 전이할수록 굴절률 값은 증가하였고, Pb 함량이 증가할수록 증착직후의 상과 중간상의 굴절률 값은 증가하였지만 perovskite상의 굴절률 값은 감소하는 경향을 나타내었다. Fig 9은 각 조성을 800°C 에서 30초간 급속열처리한 시편들의 SEM 사진으로 Pb 함량이 증가함에

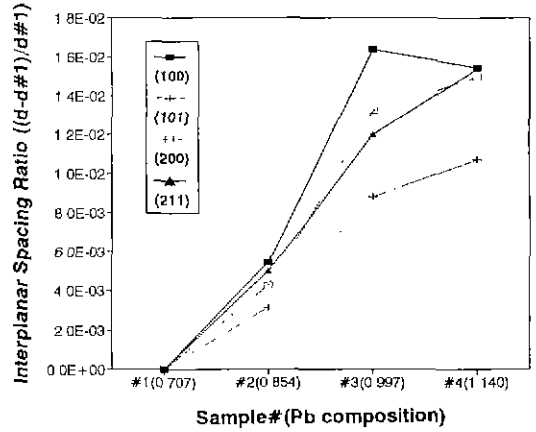


Fig. 6. Interplaner spacing ratio of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films annealed at 800°C for 30 sec with Pb content.

따라서 Pb 증발에 의한 기공(pinhole)이 많이 관찰되었다. 이러한 기공이 증가할수록 누설전류등 전기적 성질은 급격히 저하된다고 보고된 바 있다<sup>13)</sup>.

급속열처리 온도에 따른 영향을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여, Pb 타겟에 222 V 전압을 인가하여 Pb/(Zr + Ti)의 조성비가 0.935이 되도록 시편을 제작한뒤 500°C 부터 800°C 까지 50°C 간격으로 급속열처리를 행하였다. Fig. 10은 급속열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과로 650°C 부터 perovskite상이 나타났으며, 증착직후상(\*)으로부터 중간상(○)을 거쳐 perovskite상(●)으로 전이하는 경향은 Fig. 4와 일치하였다. Fig. 11는 모든 PZT 박막 시편의 회절선 B( $2\theta = 28^\circ \sim 32^\circ$ )를 급속열처리 온도와 Pb 조성(X)에 따라 면간 거리 변화로 나타낸 것으로 Pb 량이 증가할수록 경로 1, 경로 2, 경로 3으로 상변태 함을 알 수 있었다. 이러한 상변태를 Fig. 12과 같이 도식화 해

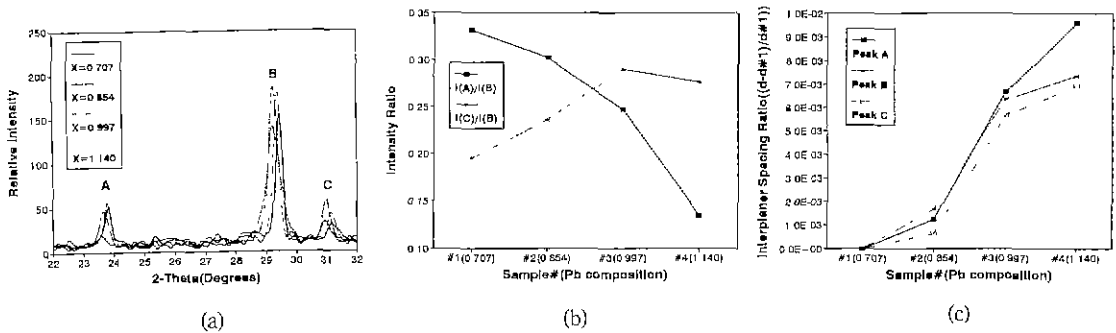


Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns of as-deposited films. (b) X-ray diffraction intensity ratio with Pb content. (c) Interplaner spacing ratio of peak A, B, C with Pb content.

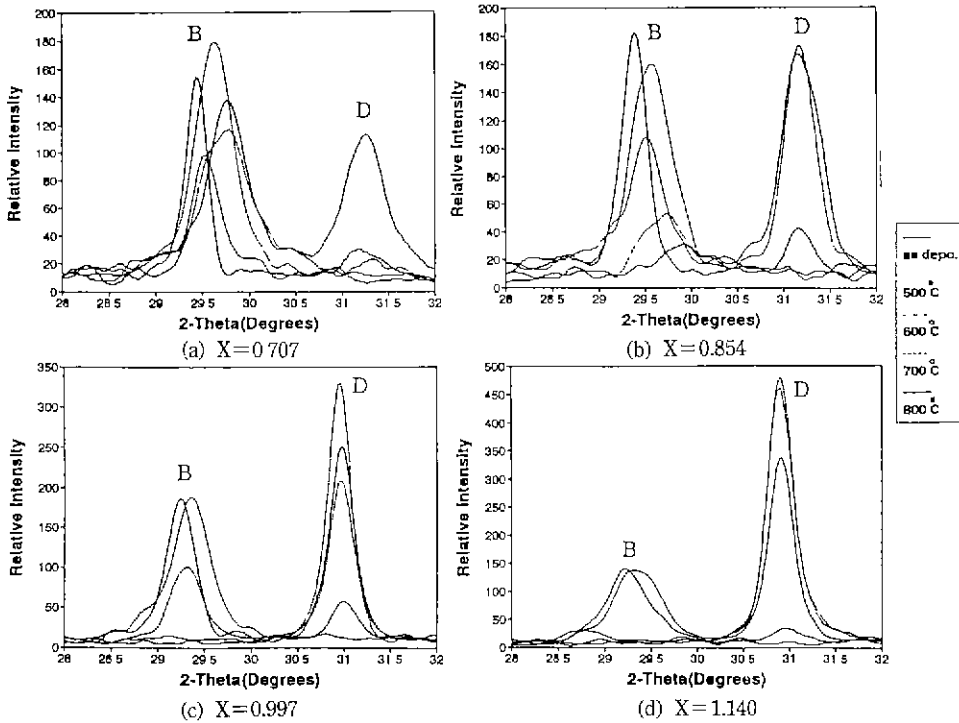


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films with Pb content and RTA temperature (B: peak of as-deposited phase and intermediate phase D: (001) peak of perovskite phase). (a)  $X=0.707$ , (b)  $X=0.854$ , (c)  $X=0.997$ , (d)  $X=1.140$

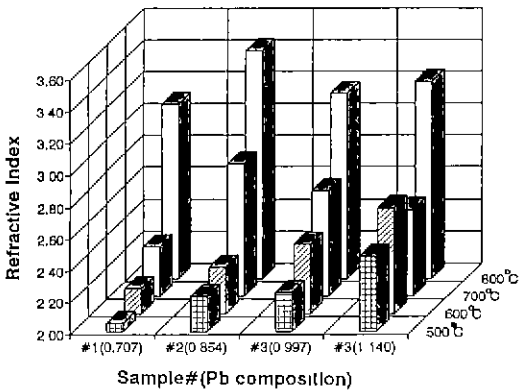


Fig. 8. Variation of refractive index of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films with Pb content and RTA temperature.

보면  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막내의 Pb 함량이 충분히 많을 경우( $X>1$ )에는 증착직후 상에서부터 직접 perovskite 상으로 상변화를 하지만 Pb가 그보다 적으면 증착직후 상이 pyrochlore 상을 거쳐서 perovskite 상으로 변태함을 알 수 있었고 Pb 함량이 부족하게 되면( $X<1$ ) pyrochlore 상과  $PbTi_3O_7$  상을 거쳐서 perovskite 상으로 전이함을

알 수 있다. 고온에서  $PbTi_3O_7$ 이 분해하여 PZT로 되는 반응은 보고된 바 있다<sup>11)</sup>. 기존의 PZT 피상의 상변태 과정에 관한 연구결과에 의하면 많은 중간상들이 안정하고 소결조건에 따라 여러 경로를 거쳐서 perovskite 상이 형성되지만  $PbTi_3O_7$ 이 첫번째 단계의 중간 생성물로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 중간생성물로  $PbTi_3O_7$ 가 형성 되지 않았으며 이러한 결과는 결정화된 분말을 소결하여 제조하는 피상과는 달리 박막에서는 대부분이 비정질 상태에서 시작하여 반응경로가 틀리기 때문이라고 생각된다. Fig. 13는  $Pb/(Zr+Ti)$  조성비가 0.935인 시편을 50°C 간격으로 급속열처리한 후에 굴절률을 측정 한 결과로 증착직후상에서 pyrochlore 상으로 상전이 하는 영역(I)와, pyrochlore 상이 안정한 영역(II) 그리고 pyrochlore 상에서 perovskite 상으로 상전이 하는 영역(III)으로 구분할 수 있으며 Fig. 8의 결과와 동일하게 perovskite 상이 성장하면서 굴절률이 급격히 증가함을 알 수 있다. Fig. 13의 (III) 영역을 유효매개근사법을 사용하여 온도에 따른 상변화율로 나타내 보면 Fig. 14와 같이 그래프의 기울기가 700°C에서 변함을 알 수 있다. 이처럼 활성화에너지가 변화는 것은 상변태의 주요 인자가 변

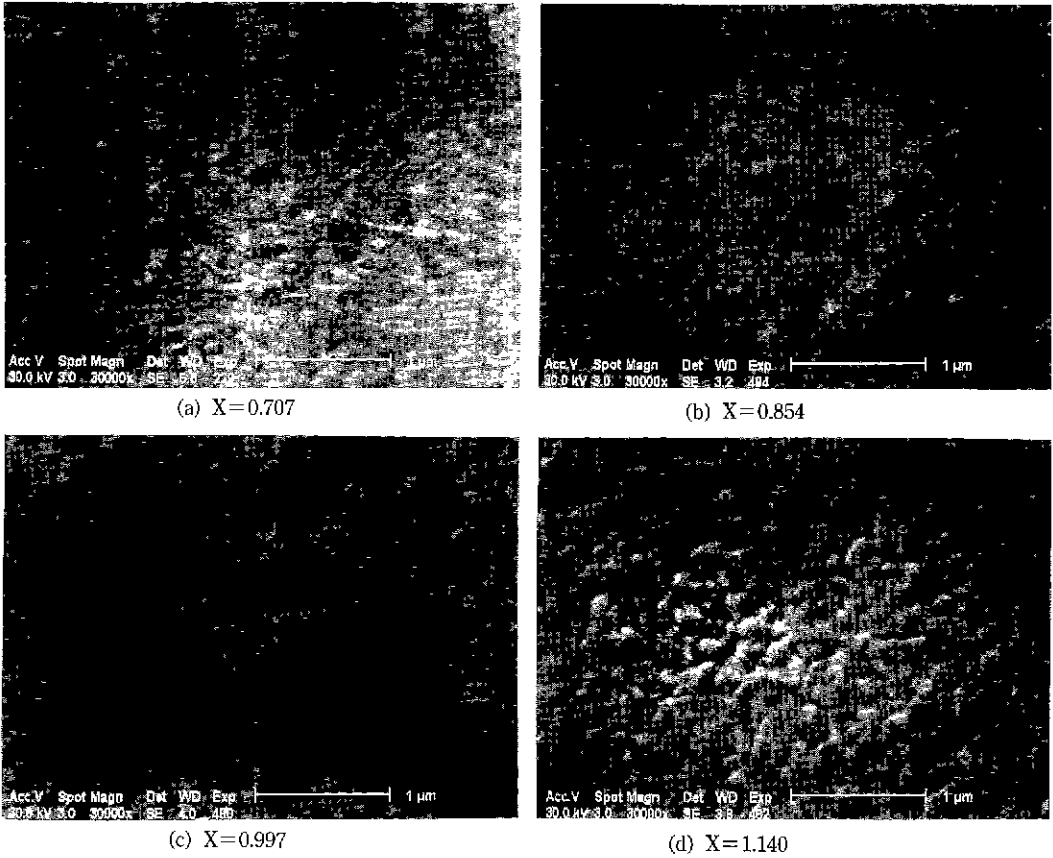


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surface morphology of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films annealed at  $800^\circ C$  for 30 sec with Pb content.

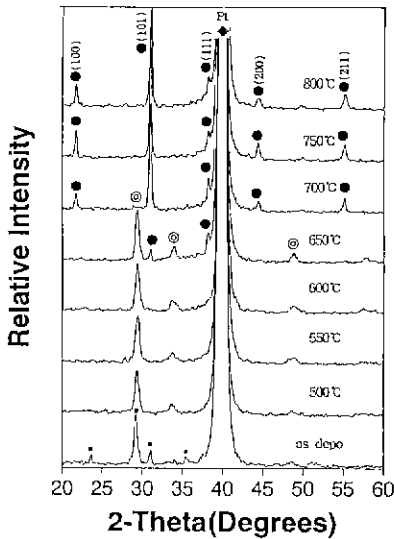


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of  $Pb_{0.935}Zr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films with RTA temperature.

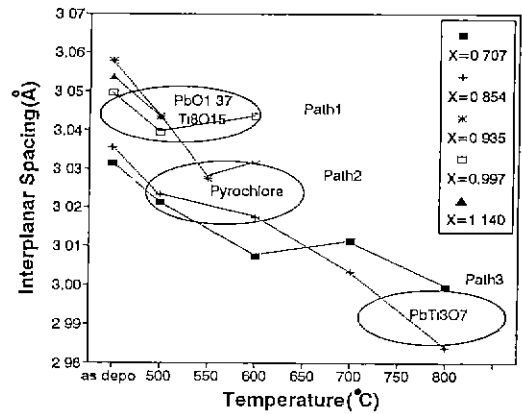


Fig. 11. Variation of interplanar spacing ratio of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films with Pb content and RTA temperature.

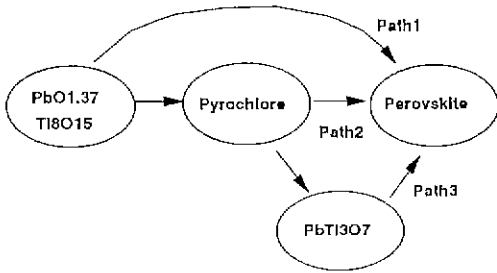


Fig. 12. Schematic diagram of phase transformation path of  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  film with Pb content.

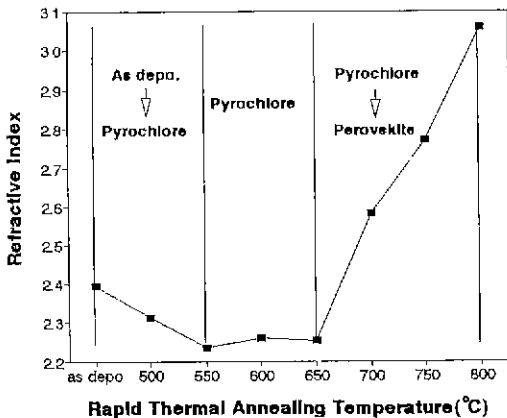


Fig. 13. Variation of refractive index of  $Pb_{0.935}Zr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  films with RTA temperature.

하는 것을 의미하며 기존 결과에서 perovskite상의 핵 생성 활성화에너지가 핵성장 활성화에너지보다 크다는 결과<sup>10)</sup>를 참조할 때 E1은 핵생성 활성화에너지( $\sim 660$  KJ/mole)이고  $\Delta E2$ 는 핵성장 에 필요한 활성화에너지( $\sim 71$  KJ/mole)라고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

반응성 스퍼터링 방법으로 여러 Pb 조성의  $Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막을 제조한 뒤 급속열처리하여, 급속열처리시 Pb 조성에 따른 상변화 과정을 SEM, XRD, Ellipsometer로 관찰하였다. 급속열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과로부터, 증착직후의 상은  $Ti_6O_{15}$ 와  $PbO_{1.37}$ 상이고 온도가 증가함에 따라 여러 종류의 중간상을 거쳐 perovskite 상으로 상전이를 함을 알았다 Pb 함량이 증가할수록 중간상에서 perovskite상으로의 상전이 온도가 낮아지고 상전이 온도 영역도 줄어들었으며 격자가 팽창되었다.

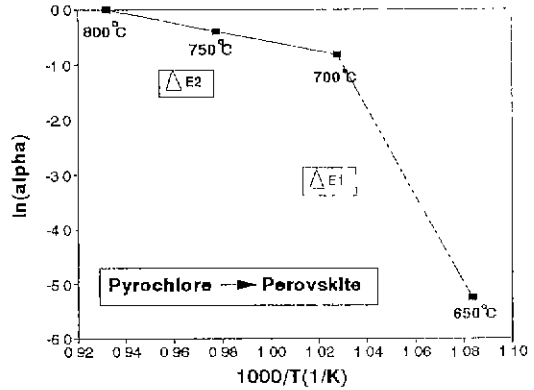


Fig. 14. The volume fraction of perovskite of  $Pb_{0.935}Zr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  film with RTA temperature.

$Pb_xZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  박막의 Pb 함량이 충분할 경우( $X > 1$ )에는 증착직후상에서 직접 perovskite상으로 상전이를 하였고 Pb 함량이 감소함에 따라서 pyrochlore상을 거쳐 perovskite상으로 상전이를 하였다. Pb 함량이 더욱 감소되어 Pb 함량이 부족한 경우( $X < 1$ )에는 pyrochlore상과  $PbTi_3O_7$ 상을 거쳐서 상전이를 하였다. 급속열처리 온도에 따라서 굴절율을 측정후 유효메게근사법을 이용하여 온도에 따른 상변화율을 계산한 결과, 핵생성 활성화에너지가 핵성장 활성화에너지보다 크를 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 RETCAM 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 본 연구비 지원에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Srivastava and A. Mansingh, "Effect of Substrate on the Surface Acoustic Wave Transduction on PZT Thin Film," *Ferroelectrics*, **108**, 21-26 (1990).
2. M. Ivey, S. Mancha and R. Carter, "Optical Information Storage and Charge Traps in PZT Thin Films," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **38**(4), 337-343 (1991).
3. S. Sinharoy, H. Buñay, D.R. Lampe and M.H. Francoombe, "Integration of Ferroelectrics Thin Films into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 1554-1561 (1992).
4. G.H. Haertling, "Ferroelectric Thin Films for Electronic Applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 414-420 (1991).
5. E.S. Ramakrishnan and W.Y. Hovng, "Ferroelectric

- Lead Zirconate Titanate Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(1), 69-74 (1992).
6. B.M. Melnick, J.D. Cuchiario, L.D. Mcmillian, C.A. Paz de Araujo and J.F. Scott, "Process Optimization and Characterization of Device Worthy Sol-gel based PZT for Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, **112**, 329-351 (1990).
  7. D.A. Richardson, C.J. Kuo, S.K. Dey and W.T. Petuskey, "Deposition and Characterization of Thin Film Ferroelectric PZT Phases by Plasma Assisted CVD," *Ceramic Transactions*, **25**, 195-202 (1991).
  8. K.S. Grabowski, J.S. Horwitz and D.B. Chisey, "Pulsed Laser Deposition of oriented  $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ ," *Ferroelectrics*, **116**, 19-33 (1991).
  9. J.N. Reimers and J.E. Greedan, R.K. Kremer, E. Gmelin and M.A. Subramanian, "Short-range Magnetic Ordering in the Highly Frustrated Pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ," *Physical Review B*, **43**(4), 3387-3394 (1991).
  10. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," p141, Academic Press, New York & London, 1971.
  11. C.V.R. vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, "Crystallization of Sputtered Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 864-874 (1992).
  12. C.K. Kwok and S.B. Desu, "Pyrochlore-Perovskite Phase Transformation of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films," *Ceramic Transactions*, **25**, 85-96 (1991).
  13. C.H. Peng and S.B. Desu, "Investigation of Structure Development in MOD  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Films by an Optical Method," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 335-340 (1992).
  14. 주재현, 주승기, "스퍼터링으로 제조한 새로운 완충막 위의 PZT 박막 특성에 관한 연구," *요업학회지*, **30**(4), 332-338 (1993).
  15. V. Chickarmane, J. Kim, C. Sudhama, J. Lee, A. Tasch and S. Novak, "Annealing of Lead Zirconate Titanate (65/35) Thin Films for Ultra Large Integration Storage Dielectric Application: Phase Transformation and Electrical Characteristics," *J. Electronic Materials*, **20**(5), 503-512 (1992).