

RF Magnetron Sputtering법으로 제작된 $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 박막의 Ar/O₂ 분압비에 따른 강유전 특성연구

김상지 · 윤지연 · 황동현 · 이인석 · 안정훈 · 손영국*

부산대학교 재료공학과, 부산 609-735

(2009년 2월 19일 받음, 2009년 3월 18일 수정, 2009년 3월 19일 확정)

rf magnetron sputtering 법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 buffer layer인 TiO₂ 층을 증착한 후 PLZT 강유전체 박막을 증착하였다. PLZT 박막 증착 시 가스 분압비가 박막의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ar/O₂ 분압비를 각각 27/1.5 sccm, 23/5.5 sccm, 21/7.5 sccm, 19/9.5 sccm로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 이들 박막의 구조적인 특성을 분석하기 위해 X-선 회절법을 사용하였으며 FE-SEM을 이용하여 입자상을 관찰하였다. 또한 박막의 유전특성을 분석하기 위해 Precision LC를 이용하여 이력곡선, 잔류분극, 누설전류를 측정하였다. 산소 분압이 높아질수록 박막의 결정성 및 치밀성이 저하되었으며, (110) 방향에서 (111) 방향으로 우선배향성이 변화하는 것을 확인하였다. 산소 분압비의 변화는 박막 표면 및 강유전 특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

주제어 : 라디오파 마그네트론 스퍼터링, 강유전체 박막, PLZT

I. 서 론

최근 들어 박막형 강유전체는 낮은 구동전압, 공정의 경제성, 나노 규모의 복합구조 제조가 가능하다는 장점으로 인해 관심이 고조되고 있는 물질이다. 비휘발성 메모리소자 및 압전소자, 적외선 감지기, 광전소자, 센서 및 액추에이터 등에 응용이 가능하며, 대표적인 물질은 PZT, PLZT, SBT, BST, BLT 등으로써 현재 활발히 연구가 진행되고 있다 [1].

PLZT는 PZT의 Pb 자리에 La를 치환시킨 화합물로서 PZT보다 광전특성이 우수하고 광학적 투명도 및 유전상수가 높은 것이 특징이다 [2]. 또한, 박막으로 제조하였을 때에도 높은 초전계수를 유지하고 있으므로 적외선 센서로의 응용이 가능할 뿐만 아니라 유전성과 강유전성을 동시에 가지고 있어서 기억소자에 활용성이 높다 [3]. PLZT는 Pb/La 및 Zr/Ti의 치환 량에 따라 결정구조가 다양하게 나타나며, 전기·광학적 특성이 변화하는 특징이 있다. 특히 순수한 perovskite 상을 가질 경우 높은 강유전성과 압전성을 가질 수 있는데, 일정량 이상의 La이 치환될 경우

pyrochlore 상의 생성으로 인해 불안정한 perovskite 구조를 유발하여 강유전 특성을 저하시키게 된다 [4]. PLZT는 MPB(morphotropic phase boundary) 영역에서 우수한 강유전 특성을 가지는 것으로 알려져 있으므로, 본 실험에서 8/65/35 조성을 갖는 PLZT 타겟을 선택하였다 [5].

박막을 증착하는 대표적인 방법으로 rf magnetron sputtering 법, PLD(pulsed Laser deposition), thermal evaporation, sol-gel 법 등이 널리 사용되고 있다 [6-8]. 특히 rf magnetron sputtering 법의 경우 공정온도가 낮아 타 공정에 비해 경제적이며, 장치가 간단하고, 증착 변수 제어 및 대면적 증착이 용이한 장점을 갖고 있다.

증착 시 가스분압의 변화에 따라 박막의 화학양론비 및 결정화 온도가 변화하는 것으로 알려져 있으며, 증착수율에도 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다 [9]. 본 논문에서는 rf magnetron sputtering 법으로 8/65/35 조성의 PLZT를 서로 다른 Ar/O₂ 분압비에서 증착하여 PLZT 박막의 구조적, 전기적 변화를 살펴보고 다양한 분석에 의해 원인을 규명하고자 하였다.

* [전자우편] ykson@pusan.ac.kr

II. 실험방법

본 실험에서 PLZT 박막을 제조하기 위해 기판으로 자연 산화된 SiO₂ 막을 지닌 p-type 단결정(100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 기판을 1.8cm×1.6cm 의 크기로 절단한 뒤 아세톤과 에탄올에서 각 10분간 초음파 세척하여 표면의 유기물 및 불순물을 제거하였다. 세척 후 탈이온수로 세척액을 헹구어 내고 고순도 질소가스를 이용하여 물기를 날려 보냈다. 초기 진공은 로터리 펌프(rotary pump)와 오일확산 펌프(diffusion oil pump)를 이용하여 1.5×10⁻⁵ torr 이하로 만들었으며, 작업진공도는 3×10⁻³ torr 를 유지하였다. 본 실험에 들어가기 전 타겟 표면의 불순물을 제거하고 스퍼터링 압력 안정을 위해 pre-sputtering 을 15분간 실시하였다. 세정된 기판에 glue layer 역할을 하는 Ti 를 dc magnetron sputtering 법으로 증착 후, Pt 를 하부전극으로 증착하였다. Pt 는 계면 간 lattice mismatch 를 최소화하며 epitaxial 성장하는데 유리한 것으로 알려져 있다 [10]. 결정성 향상 및 Ti, Pt 의 확산을 방지하는 interlayer 층으로 TiO₂를 증착 후, rf magnetron sputtering 법으로 PLZT 를 증착했다 [11]. 이 때, 기판온도 및 rf power, 증착 시간을 각각 300℃, 120W, 1시간으로 고정하고 아르곤과 산소의 분압비를 27/1.5 sccm, 23/5.5 sccm, 21/7.5 sccm, 19/9.5 sccm 으로 변화시켜가며 그에 따른 특성의 변화를 확인해보고자 했다. PLZT 층을 증착 후, 결정성장을 위해 급속열처리법(rapid thermal annealing: RTA, Sinku Riko, TER-2000RH)으로 700℃에서 5분간 열처리하였으며, 열처리 후 전기적인 특성 측정을 위해서 shadow mask 를 이용한 dot 형태의 상부 전극을 Pt로 증착하였다. 증착 된 박막소자는 Pt/PLZT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 의 최종적인 형태를 갖는다.

PLZT 증착시 Ar/O₂ 의 분압비에 따른 영향을 알아보기

위하여 X-선 회절(x-ray diffraction: XRD, Rigaku D/Max 2200) 측정을 통해 박막의 결정 구조를 확인해 보았으며, 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope: FE-SEM, Hitachi S-4300)으로 박막의 미세표면 상태를 관찰하였다. 또한 강유전 특성을 알아보기 위해 Ferroelectric Tester(Radiant Technologies, Precision LC)를 이용하여 이력곡선과 누설전류 특성을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 박막의 상변화

Fig. 1은 기판온도는 300℃로 고정하고 각기 다른 Ar/O₂ 분압비 하에서 증착된 PLZT 박막을 700℃에서 5분간 후열처리한 뒤의 XRD 분석 결과이다. 증착 시 가스 분압비는 각각 27/1.5 sccm, 23/5.5 sccm, 21/7.5 sccm, 19/9.5 sccm 으로 설정하였다. (a)의 경우 높은 강유전 특성을 나타내는 perovskite 상이 (100), (110), (111), (200), (211) 방향으로 고르게 성장이 된 다배향(multi-orientation) 결정립 구조인 것을 확인할 수 있으며 (b)~(d)의 경우보다 peak intensity 가 월등히 높다. 또한 강유전 특성을 저하시키는 pyrochlore 상의 peak 이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면에 (b)~(d)는 전반적으로 결정상의 성장이 제대로 이루어지지 않아서 낮은 강유전 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 일반적으로 pyrochlore 상은 MPB 조성을 위한 화학양론비를 만족하지 못할 경우에 발생하는 것으로 알려져 있는데, 아르곤에 대한 산소 분압비가 높아질수록 Pb 와 O₂ 간의 반응으로 인해 납산화물의 생성량이 많아질 수 있고, Pb 의 결핍을 유발하게 된다 [12].

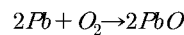
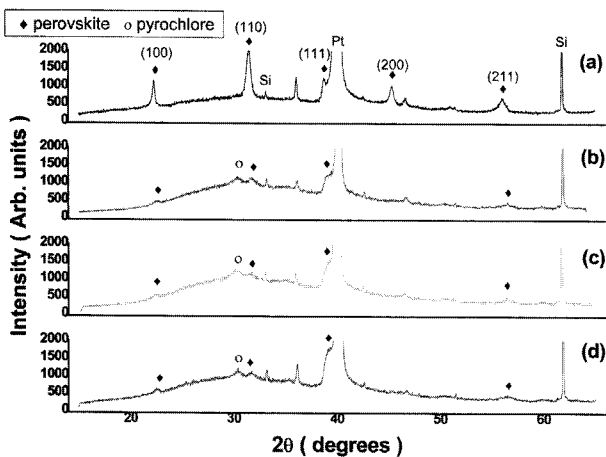


Table 1. Deposition Conditions

Materials	Ar/O ₂	Substrate temperature	Power	Annealing
Ti	30/0	300℃	DC, 80W	×
Pt(Bottom)	30/0	300℃	RF, 80W	×
TiO ₂	27/1.5	RT	RF, 80W	×
PLZT	27/1.5	300℃	RF, 120W	700℃
	23/5.5			
	21/7.5			
	19/9.5			
Pt(Top)	30/0	RT	RF, 40W	×

Pb 의 결핍과 산소의 과잉은 ABO₃ 구조인 perovskite 상이 감소하고 AB₂O₇ 구조인 pyrochlore 상이 발생되게 하는 구동력(driving force)으로 작용하는 것이라고 사료된다 [13]. Fig. 1 (d)의 경우 (111) 방향의 peak intensity 가 (b), (c)에 비해서 높게 나타나는데, 산소 분압이 높아질수록 sputtering yield 가 높은 아르곤 가스의 절대량이 적어 지므로 증착이 천천히 진행 되어 표면 에너지가 가장 적은



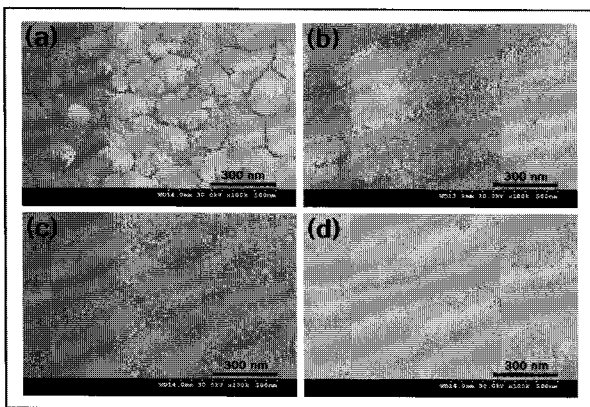
(a) Ar/O₂=27/1.5 sccm (b) Ar/O₂=23/5.5 sccm
(c) Ar/O₂=21/7.5 sccm (d) Ar/O₂=19/9.5 sccm

Figure 1. XRD patterns of the PLZT thin films deposited in various Ar/O₂ partial pressure ratio conditions.

(111) 방향으로 우선 배향되는 것으로 생각할 수 있다 [14].

2. 표면 미세구조

Fig. 2 는 다양한 Ar/O₂ 의 분압비 하에서 증착된 PLZT 박막의 표면 상태를 나타낸다. (a)~(d) 모두 증착 시 Ar/O₂ 의 분압비를 제외한 다른 조건은 동일하게 고정하였으며, 700°C 에서 5분간 열처리를 한 뒤 FE-SEM 을 이용하여 10⁵배의 배율로 박막의 표면을 관찰하였다. (a)는 결정 성장이 완전하게 일어나서 평균입도가 약 80nm 정도의 비교적 균일한 크기를 가지는 구형의 결정립들이 치밀하게 형



(a) Ar/O₂=27/1.5 sccm (b) Ar/O₂=23/5.5 sccm
(c) Ar/O₂=21/7.5 sccm (d) Ar/O₂=19/9.5 sccm

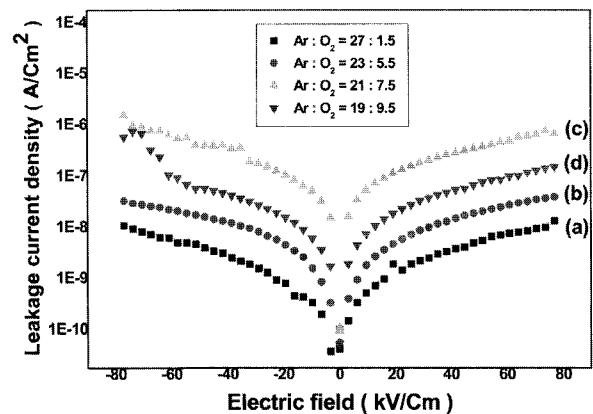
Figure 2. SEM surface micrographs of the PLZT thin films deposited in various Ar/O₂ partial pressure ratio conditions.

성 되어있는 것을 확인할 수 있다. 반면에 (c)와 (d)의 경우 평균입도가 약 15nm 수준으로 결정화가 거의 진행되지 않아 결정립의 크기가 매우 작으며, 박막의 치밀성도 현저하게 떨어진다. (b) 역시 결정화가 충분하게 진행되지 못하여 결정 성장이 부분적으로 진행되어 있으며 결정립의 크기가 20~40nm 로 고르지 못하다. 이는 산소 분압이 증가할수록 박막 표면에서 입자들의 이동도가 낮아져 결정화 온도가 증가하는 현상으로부터 기인된 것이라 판단된다. 또한 증착 시 박막이 산소에 많이 노출될 경우 박막 내부에 산화막이 형성되고, 후열처리 과정에서 산소가 확산되어 박막의 치밀도를 저하하는 것이라고도 볼 수 있다 [15]. 이처럼 박막의 결정립 크기나 치밀도, 표면 상태 등은 유전율, 누설전류 등과 같은 강유전특성에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 보고된 바가 있다 [16].

3. 전기적 특성

3.1. 누설전류 특성

Fig. 3 은 PLZT 박막의 증착 시 Ar/O₂ 의 분압비 변화에 따른 누설전류(Leakage Current Density-Electric Field: I-V) 특성을 나타낸다. 강유전체 박막을 메모리 소자로 활용하기 위해서는 낮은 누설전류 특성이 필수적이다. 메모리 소자는 커패시터에 저장된 전하들에 의해 정보를 기록하는데 누설전류가 발생되면 저장 정보의 손실로 직결되기 때문이다. 일반적으로 상업화를 위한 CMOS 의 경우 10⁻⁶A/cm² 이하의 누설전류의 값이 요구된다 [17].



(a) Ar/O₂=27/1.5 sccm (b) Ar/O₂=23/5.5 sccm
(c) Ar/O₂=21/7.5 sccm (d) Ar/O₂=19/9.5 sccm

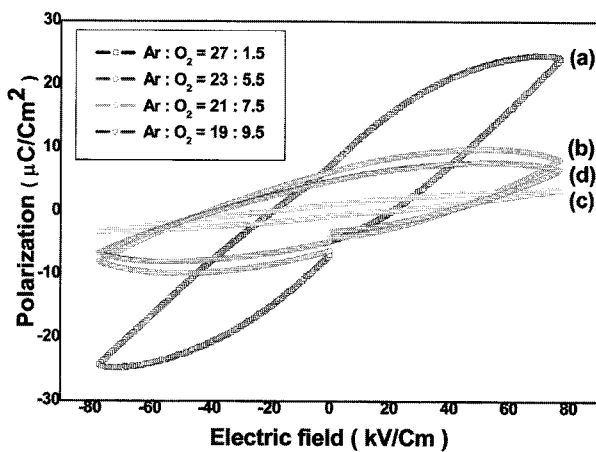
Figure 3. Leakage current characteristics of the PLZT thin films deposited in various Ar/O₂ partial pressure ratio conditions.

(a)~(d)의 경우 모두 최대 인가전압 $\pm 80\text{kV/cm}$ 에서도 누설전류 값이 10^{-6}A/cm^2 을 넘지 않는 것을 확인할 수 있다. (a)의 경우, 인가전압 40kV/cm 에서 $3.8 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ 로서, 가장 낮은 누설전류 특성을 나타낸다. 그리고 인가전압 40kV/cm 에서 (b)와 (d)는 각각 $1.5 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$, $5.4 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ 정도의 누설전류 값을 갖는다. (c)의 경우 $5.4 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$ 정도로 누설전류 값이 가장 크다. 이는 앞서 언급했던 FE-SEM 을 이용한 표면 관찰결과와 일치한다. 결정립 성장이 가장 잘 이루어졌던 (a)가 치밀한 박막 구조를 가짐으로써 PLZT 박막과 상부전극 간의 양호한 계면 상태를 유지할 수 있었던 것으로 생각된다.

반면에 (b)~(d)의 경우는 박막의 치밀성이 낮아지면서 누설전류 값이 커지는 경향을 보인다.

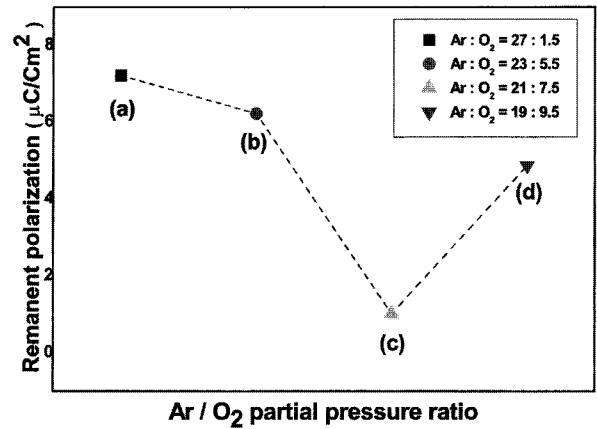
3.2. 강유전 특성

Fig. 4 는 Ar/O_2 의 분압비를 제외한 증착변수 및 후열처리 조건을 동일하게 고정시킨 시편들의 polarization-electric field 이력곡선(P-E hysteresis loops)이다. 압전 액추에이터 및 메모리 소자로 활용되기 위한 강유전체는 높은 분극값, 낮은 항전계값이 요구되는데 측정 결과 모든 시편들은 전형적인 강유전체의 특성을 나타내고 있다. (a)는 각각 최대 분극값(P_{max}) $27.4 \mu\text{C/cm}^2$, 항전계(E_c)값 19.6kV/cm 로 가장 높은 분극값 및 가장 낮은 항전계값을 나타낸다. XRD 분석 결과 준안정상상태인 pyrochlore 상이 전혀 발견되지 않았으며, 결정립이 조밀하게 형성된 것으



(a) $\text{Ar}/\text{O}_2=27/1.5$ sccm (b) $\text{Ar}/\text{O}_2=23/5.5$ sccm
(c) $\text{Ar}/\text{O}_2=21/7.5$ sccm (d) $\text{Ar}/\text{O}_2=19/9.5$ sccm

Figure 4. Polarization-electric field characteristics of the PLZT thin films deposited in various Ar/O_2 partial pressure ratio conditions.



(a) $\text{Ar}/\text{O}_2=27/1.5$ sccm (b) $\text{Ar}/\text{O}_2=23/5.5$ sccm
(c) $\text{Ar}/\text{O}_2=21/7.5$ sccm (d) $\text{Ar}/\text{O}_2=19/9.5$ sccm

Figure 5. Remanent polarizations of the PLZT thin films deposited in various Ar/O_2 partial pressure ratio conditions.

로부터 기인된 것으로 보인다. (b)와 (d)는 최대 분극값이 각각 $9.8\mu\text{C/cm}^2$, $7.8\mu\text{C/cm}^2$ 이었으며, 항전계값은 각각 40kV/cm , 38.9kV/cm 이다. XRD 분석결과와 FE-SEM 표면 분석 결과가 가장 좋지 않았던 (c)의 경우, 가장 낮은 최대 분극값인 $3.4\mu\text{C/cm}^2$ 이었으며, 항전계값은 비교적 낮은 수치인 20.3kV/cm 를 나타내었다. 이는 강유전 특성에 큰 영향을 미치는 perovskite 구조의 형성이 충분히 되지 않았고, 생성된 결정립의 크기가 너무 미세해서 높은 강유전 특성을 보이지 않는 것이라 판단된다 [18].

Fig. 5 는 PLZT 박막의 증착 시 Ar/O_2 의 분압비 변화에 따른 자발분극(Remanent Polarization: Pr)을 나타낸다. 이 결과에 따르면 Ar/O_2 분압비가 $27/1.5$ sccm 인 (a)의 자발분극값이 $7.2\mu\text{C/cm}^2$ 로 가장 높고, 산소 분압비가 증가하면서 자발분극값은 감소하여 (c)의 경우 최소값인 $1.1\mu\text{C/cm}^2$ 를 나타낸다. 산소 분압비가 가장 높은 (d)는 오히려 자발 분극값이 증가하여 $4.8\mu\text{C/cm}^2$ 를 갖는데, 이는 XRD 분석결과에서 언급했다시피 낮은 growth rate 에 의해 perovskite 상 (111) 방향의 결정성장이 진행될 수 있는 시간이 충분했기 때문에 발생한 결과로 보인다. 자발분극값은 전계가 걸리지 않았을 때에도 잔류하는 분극값으로 비휘발성 메모리 소자의 성능을 평가하는 중요한 요소 중 하나이다.

IV. 결론

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 법으로

8/65/35 조성의 PLZT 박막을 증착하였다. 증착 과정에서 공정 변수로 Ar/O₂ 분압비를 다르게 하였으며, 그에 따른 구조적, 전기적 특성변화를 분석하였다. 특성변화의 원인을 규명하기 위해 박막의 결정구조 및 미세표면 상태를 조사하였으며, 강유전 특성 및 누설전류 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ar/O₂ 분압비가 27/1.5 sccm 인 경우 perovskite 상이 (100), (110), (111), (200), (211) 방향으로 크게 성장된 다배향 결정립 구조가 안정적으로 생성되었다. 산소의 분압비가 높아질수록 납산화물의 생성량이 증가하여 Pb의 결핍을 유발하고, pyrochlore 상을 발생시키게 된다. 반면에 산소분압이 가장 높은 19/9.5 sccm의 경우 sputtering yield가 낮아져 결정성장할 시간을 제공하므로, 낮은 에너지 상태인 (111) 방향의 결정성이 약간 증가한다.
2. 낮은 산소분압에서 증착된 박막은 결정 성장이 충분히 진행되어 평균입도가 크고 균일한 결정립이 생성되었으며, 입자들의 치밀성이 높다. 반면에 산소분압이 증가할수록 박막 표면에서의 입자 이동도가 낮아져서 결정화 온도가 증가하므로 결정성이 감소하고, 막질의 저하를 가져온다. 또한 증착 시 산소에 과도하게 노출될 경우 박막 내부에 산화막이 형성되어 후 열처리 과정에서 산소가 확산되어 나오면서 박막의 치밀도가 낮아지게 된다.
3. Ar/O₂ 분압비가 27/1.5 sccm인 경우 최대분극값 $27.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 자발분극값 $7.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계값 $19.6\text{kV}/\text{cm}$, 인가전압 $40\text{kV}/\text{cm}$ 에서 누설전류값 $3.8 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로, 가장 우수한 강유전 특성 및 누설전류 특성을 나타낸다.

참고문헌

- [1] R. Singh, T. C. Goel, and S. Chandra, *Materials Chemistry and Physics* **110**, 120 (2008).
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications* **29**, 164 (1990).
- [3] 박명식, 강승국, 노광수, 김동범, 조상희, *한국재료학회지* **7**, 6 (1997).
- [4] W. J. Leng, C. R. Yang, H. Ji, J. H. Zhang, J. L. Tang, and H. W. Chen, *Journal of Applied Physics* **100**, 106102 (2006).
- [5] R. Tomas, S. Mochizuki, T. Mihara, T. Ishida, and J. Mat. Red. **17**, 2652 (2002).
- [6] G. Leclerc, B. Domenge's, G. Poullain, and R. Bouregba, *Applied Surface Science* **253**, 1143 (2006).
- [7] M. Gaidi, A. Amassian, M. Chaker, M. Kulishov, and L. Martinu, *Applied Surface Science* **226**, 347 (2004).
- [8] K. Bouayad, S. Sayouri, T. Lamcharfil, M. Ezzejari, D. Mezzane, L. Hajji, A. El Ghazouali, M. Filalil, P. Dieudonn'e, and M. Rhouta, *Physica A* **358**, 175 (2005).
- [9] K. Abe, H. Tomita, H. Toyoda, M. Imai, and Y. Yokote, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2152 (1991).
- [10] T. Hase, K. Hirata, K. Amanuma, N. Hosokawa, and Y. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5244 (1994).
- [11] 이철수, 윤지연, 황동현, 차원효, 손영국, *한국진공학회지* **16**, 6, 446 (2007).
- [12] A. Z. Simoes, A. H. M. Gonzalez, M. Clilense, M. A. Zaghete, B. D. Stojanovic, and J. A. Varela, *Ceramic International* **28**, 271 (2002).
- [13] K. Keizer, G. J. Lansnik, A. J. Burggraaf, and J. Phys. Chem. Solids **39**, 59 (1978).
- [14] G. Leclerc, B. Domenge's, G. Poullain, and R. Bouregba, *Applied Surface Science* **253**, 1143 (2006).
- [15] J. S. Shin, S. S. Chun, and W. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 2200 (1997).
- [16] S. Kandasamy, M. K. Ghantasala, A. Holland, Y. X. Li, V. Bliznyuk, W. Wlodarski, and A. Mitchell, *Materials Letters* **62**, 370 (2008).
- [17] Y. Tanaka, M. Hirama, and M. Ono, *Ferroelectrics* **94**, 73 (1989).
- [18] H. H. Kim, S. T. Kim, and W. J. Lee, *Thin Solid Films* **324**, 101 (1998).

The Effect of Ar/O₂ Partial Pressure Ratio on the Ferroelectric Properties of (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering Method

Sang-Jih Kim, Ji-Eon Yoon, Dong-Hyun Hwang, In-Seok Lee,
Jung-Hoon Ahn, and Young-Guk Son*

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

(Received February 19, 2009, Revised March 18, 2009, Accepted March 19, 2009)

PLZT ferroelectric thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate with TiO₂ buffer layer in between by rf magnetron sputtering method. In order to investigate the effect of Ar/O₂ partial pressure ratio on the ferroelectric properties of PLZT thin films, PLZT thin films were deposited at various Ar/O₂ partial pressure ratio ; 27/1.5 sccm, 23/5.5 sccm, 21/7.5 sccm and 19/9.5 sccm. The crystallinities of PLZT thin films were analyzed by XRD. The surface morphology was observed using FE-SEM. The P-E hysteresis loops, the remanent polarization characteristics and the leakage current characteristics were obtained using a Precision LC. The crystallinity and elaborateness of PLZT thin films were decreased as increasing the oxygen partial pressure ratio. And preferred orientation of PLZT thin films changed from (110) plane to (111) plane. The oxygen partial pressure ratio affects the thin film surface morphology and the ferroelectric properties.

Keywords : RF magnetron sputtering, Ferroelectrics thin film, PLZT

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