

RF-마그네트론 스퍼터링법으로 제작한 이층형 PZT의 특성평가

임실목

한국산업기술대학교 신소재공학과

Evaluating Properties for Bi-layer PZT thin film Fabricated by RF-Magnetron Sputtering System

Sil-Mook Lim

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University

요약 페로부스카이트(Perovskite) 구조의 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)는 우수한 강유전 특성으로 인해 유전체, 압전체, 초전체 재료로 널리 사용된다. $Pb_{1.3}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성의 스퍼터링 타겟을 제조하여 RF 마그네트론 스퍼터링 공정으로 PZT 박막을 형성하였다. PZT 박막은 동일 스퍼터링 출력으로 연속 제조한 단층형 PZT와 2단계화한 스퍼터링 출력으로 제조한 2층형 PZT 박막으로 구분하여 제조하였다. 2층형의 PZT는 저출력의 스퍼터링 조건으로 제조한 하부층과, 단층형 PZT와 동일한 조건으로 제조한 상부층으로 이루어진다. 제조한 박막에 대한 엑스선 회절분석결과, 단층형 PZT에서는 페로부스카이트상(Perovskite Phase)과 미소한 파이로클로르상(Pyrochlore Phase)이 혼합된 상태로 존재하나, 2층형 PZT에서는 페로부스카이트상만이 검출되었다. 전자현미경과 원자현미경으로 표면상태를 관찰한 결과, 2층형 PZT 박막의 상부는 단층형에 비해 치밀하고 평활한 표면상태를 나타냈으며, 단층형에 비해 낮은 표면거칠기값(RMS)을 보였다. 또한 이층형 PZT는 단층형에 비해 우수한 대칭성의 분극곡선형태를 보였고, 단층형에 비해 매우 저감된 $1 \times 10^{-5} A/cm^2$ 이하수준의 누설전류 특성을 나타냈다. 이층형 PZT에서 보이는 이러한 현상은 치밀하게 형성한 하부 PZT층이 순차적으로 형성되는 상부PZT내의 미소 파이로클로르상 형성을 억제하여, 순수한 페로부스카이트상으로의 성장을 유도한 것으로 판단된다.

Abstract $Pb(Zr,Ti)O_3$ (denoted as PZT) in the perovskite phase is used as a dielectric, piezoelectric, and super appetizer material owing to its ferroelectric properties. A PZT film was formed by an RF magnetron sputtering process by preparing a target composed of $Pb_{1.3}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$. The PZT film was formed by dividing the material into a mono-layer PZT produced continuously with the same sputtering power and a bi-layer PZT produced with two-stage sputtering power. The bi-layer PZT consisted of a lower layer produced under low-power sputtering conditions and an upper layer produced under the same conditions as the mono-layer PZT. XRD revealed small amounts of pyrochlore phase in the mono-layer PZT, but only the perovskite phase was detected in the bi-layer PZT. SEM and AFM revealed the upper part of the bi-layer PZT to be more compact and smooth. Moreover, the bi-layered PZT showed superior symmetry polarization and a significantly reduced leakage current of less than $1 \times 10^{-5} A/cm^2$. This phenomenon observed in bi-layer PZT was attributed to the induction of growth into a pure perovskite phase by suppressing the formation of a pyrochlore phase in the upper PZT layer where the densely formed lower PZT layer was produced sequentially.

Keywords : PZT, Perovskite Phase, Pyrochlore Phase, Mono-layer PZT, Bi-layer PZT, PZT Thin Film

본 논문은 한국산업기술대학교 2018년 교수연구년 지원사업으로 수행되었음. This work was supported by Faculty Research Year of 2018 Korea Polytechnic University.

*Corresponding Author : Sil-Mook Lim(Korea Polytechnic University)

email: smlim@kpu.ac.kr

Received May 12, 2020

Accepted August 7, 2020

Revised July 27, 2020

Published August 31, 2020

1. 서론

결정학적으로 페로부스카이트 구조를 갖는 강유전체 재료인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하 PZT로 표기)는 우수한 유전(dielectric), 압전(piezoelectric), 초전(pyroelectric) 효과를 보임에 따라, 수중통신소자, 강유전체 기억소자(FRAM), 초고감도 압전센서 소자, 디스플레이용 절연체 기반 압전소자, MEMS소자 등 다방면의 소자에 적용되고 있다[1,2].

이러한 PZT를 소형소자형태로 적용하기위한 박막재료화가 활발히 시도되고 있으며, 박막화 기술로는 스퍼터링(sputtering)법, Sol-Gel법, laser ablation, CVD법 등이 있다. 스퍼터링법에 의한 PZT의 제조는 습식의 Sol-Gel법 대비하여 부품의 연속공정적용의 이점이 있고, 제조비용의 저감화가 가능하며, CVD법 대비하여 출발원료의 선택폭이 넓고 반응기구가 단순한 장점이 있다.

그러나, 스퍼터링법을 통한 PZT의 제작은, PZT가 3 금속원소와 산소와의 복합화로 이루어지는 복합 산화물인 점과, 플라즈마내의 불균일한 온도분포와 산소의 부분 압력편차 등의 요인에 의한 스트레스로 인해, 균질한 단일상으로서의 제조가 매우 어려워지게 된다[3]. 특히 제조 조건의 불균형으로 인해 평형증기압이 높은 PbO의 선택적 휘발과 PbO부족으로 형성되는 상유전상인 파이로클로르상 출현, 그에 따른 누설전류의 증가현상은 소자의 전기적 특성 및 신뢰성유지에 심각한 문제를 발생시켜, 파이로클로르상 성장을 억제시킨 순수한 페로부스카이트 상 제조조건 확보는 매우 중요하다[4].

본 연구에서는 저출력 RF 스퍼터링으로 하부 PZT박막을 치밀하게 형성시킨 후 출력을 높여 상부 PZT박막을 형성시킴으로써 2단계화한 2층형 PZT를 제작하여 단층형 PZT와의 결정성비교, 분극특성, 누설전류 등 전기적 특성비교를 진행하였다.

2. 실험방법

RF 마그네트론 스퍼터링용 타겟은 $Pb_{1.3}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성을 목표로, 99 % 순도의 PbO, ZrO₂, TiO₂를 출발 원료로 하여 혼합, 성형, 소결, 분쇄후 재성형, 소결의 순서로 직접 제작하여 사용하였다. 스퍼터링 증착은 Si(100) 웨이퍼위에 SiO₂(600 nm)/Ti(25 nm)/Pt(200 nm)의 순서로 제작한 기판위에 진행하였으며, 상기 기판을 10×10 mm크기로 절단 후 알코올, 아세톤, 탈 이온

수 순서로 5분씩 초음파 세정 후 건조하여 사용하였다. PZT박막을 Table 1의 조건으로 증착한 후, 결정화를 향상시키기 위하여 급속열처리(RTA, Rapid Thermal Annealing)를 하였다. PZT층을 포함하는 다층구조 개념을 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Sputtering conditions for Mono-layer and Bi-layer PZT thin films

type	Mono-layer PZT	Bi-layer PZT
Target materials	$Pb_{1.3}(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$	
Grounded Substrate	Pt(200 nm)/Ti(25 nm)/SiO ₂ (600 nm)/Si	
Sputtering Gas(scmm)	Ar(18) : O ₂ (2)	
Base Pressure(Torr)	5×10^{-6}	
Working Pressure(Torr)	5.0×10^{-3}	
Substrate Temperature(°C)	400	
Substrate distance(cm)	10	
RF-Power(Watt)	100	
Deposition Time(hour)	0.5, 1, 2, 3	
Under layer RF-Power(Watt)	-	25
Under layer Deposition Time(h)	-	10
Heat treatment(RTA)	700°C, 80sec	

증착된 단층형 PZT박막과 2층형 PZT박막의 표면관찰과 두께측정을 위해서는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, HITACHI사 S-4700)을, 표면거칠기와 표면형상관찰을 위해서는 원자힘 현미경(AFM, Seiko Instrument사 SPA400)을, 증착된 박막의 결정성과 우선 배양성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(CuK α , Rigaku사 2500PC)를 각각 사용하였다.

증착된 박막의 전기적 특성으로는 유전율(Agilent사 4294A), 분극특성(aixACCT사 TF-2000E), 누설전류(Keithley사 6430UB)를 목적에 따라 구분하여 측정하였다.

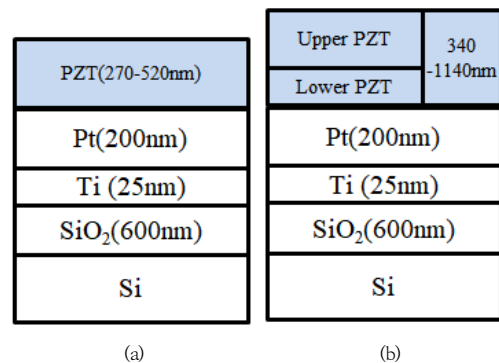


Fig. 1. Sectional structures of Mono-layer(a) and Bi-layer PZT thin film(b).

3. 결과 및 고찰

제작한 단층형 PZT와 2층형 PZT박막의 단면과 상부에 대한 FE-SEM 영상을 Fig. 2에 각각 나타내었다.

상부 이미지 관찰을 통해, 단층형과 2층형 PZT 공히 증착시간의 증가에 따라 증착되는 입자가 조대해지며, 단층형의 경우 2층형에 비해 조대화된 미립결정이 표면에 돌출된 형태로 성장함이 확인되었으며, 2층형 PZT 경우 단층형 PZT박막입자에 비해 상대적으로 미립화한 치밀한 결정상태로 성장하는 것을 확인할 수 있다.

저출력으로 제작한 PZT 하부층이 Pt기판과 상부PZT의 계면에서 치밀한 PZT 박막성장을 유도하는 기능을 하는 것으로 판단된다. 2층형 PZT에 있어서 단면사진을 통한 하부층과 상부층의 구분은 뚜렷하게 되지 않으며, 하부층만의 두께관찰 역시 진행되지 못했다. 동일성분과 동일결정구조의 상이 순차적으로 성장된 결과로 판단된다. 단층형과 2층형으로 제작한 PZT표면을 AFM으로 확인한 표면형상을 Fig. 3에, 측정된 표면거칠기(rms)를 Fig. 4에 각각 나타내었다.

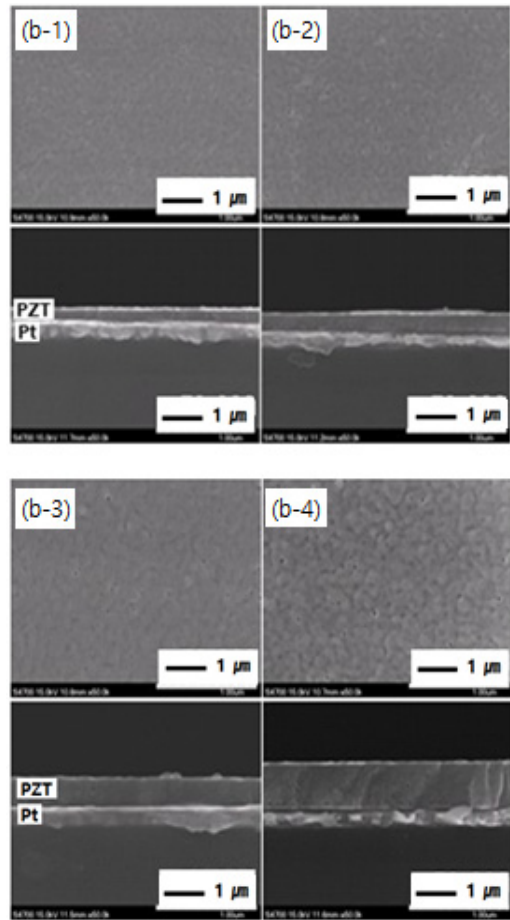
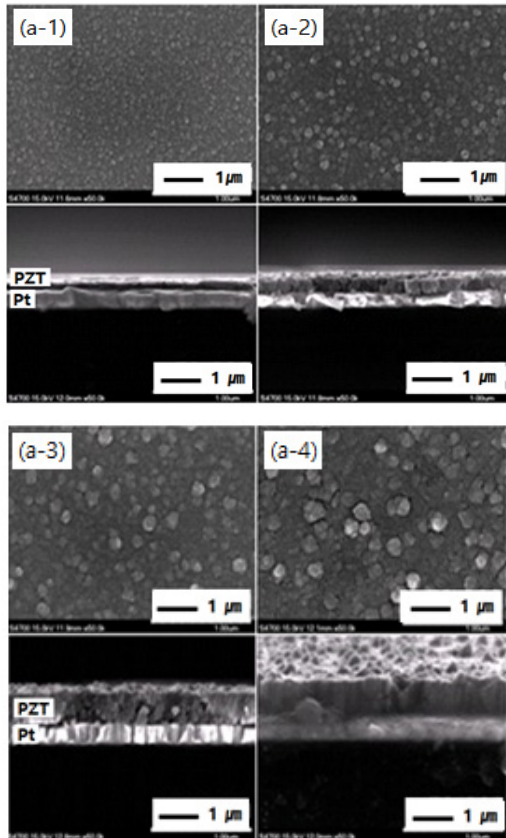


Fig. 2. Surfaces and cross-sectional SEM images of mono-layer(a) and bi-layer(b) PZT thin films. (a-1):270 nm(0.5h), (a-2):350 nm(1h), (a-3):470nm(2h), (a-4):520 nm(3h), (b-1):340 nm(0.5h), (b-2):520nm(1h), (b-3):900 nm(2h), (b-4):1140 nm(3h)

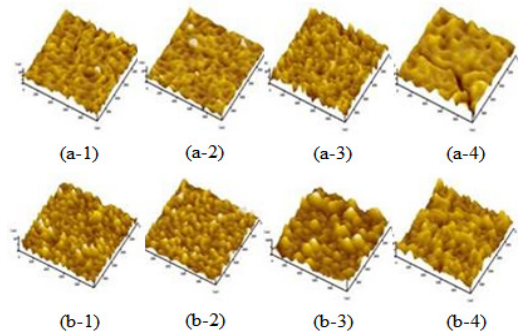


Fig. 3. Surface images of Mono-layer PZT(a), and bi-layer PZT(b) thin films. (a-1):270 nm(0.5h), (a-2):350 nm(1h), (a-3):470nm(2h), (a-4):520 nm(3h), (b-1):340 nm(0.5h), (b-2):520nm(1h), (b-3):900 nm(2h), (b-4):1140 nm(3h)

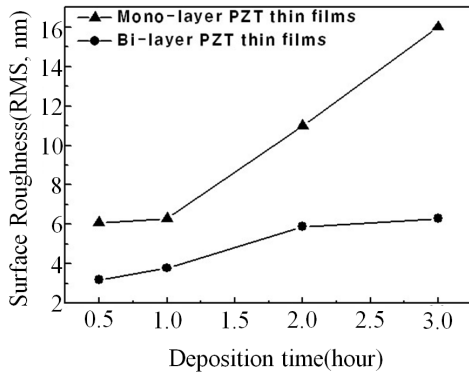


Fig. 4. Relationships for mono and bi-layer PZT films between deposition time and RMS value.

단층형 PZT 박막의 표면거칠기(RMS)는 6.1~16.0 nm, 2층형 PZT박막은 3.2~6.3 nm의 값을 나타내며, 2층형 PZT의 상부박막은 조밀한 하부층이 Pt계면에서 작용하는 표면개선효과에 의해 단층형 PZT박막보다 치밀한 박막형태로 성장되는 것으로 보인다. 이러한 현상은 스퍼터링전의 Pt표면상태에 의존하지 않는 일관된 결과로, PZT성장에 있어서 하부층의 표면상태가 미치는 영향에 대한 기존 연구결과[5-8]와 상당부분 일치한다.

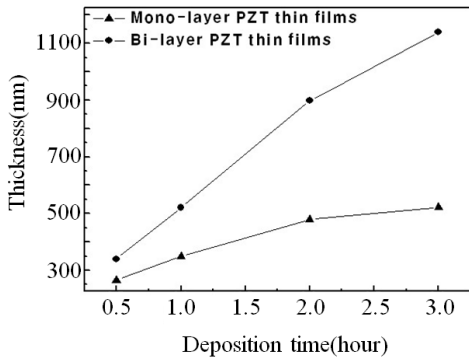


Fig. 5. Relationships for mono and bi-layer PZT films between deposition time and thickness.

각 조건으로 증착한 박막의 두께는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 단층형 PZT는 270~520 nm, 2층형 PZT는 하부층을 포함하여 340~1,140 nm의 범위를 보여, 하부층 형성이후에 2층화한 PZT박막의 경우가 단층형에 비해 빠른 막성장속도를 보임이 관찰되었다.

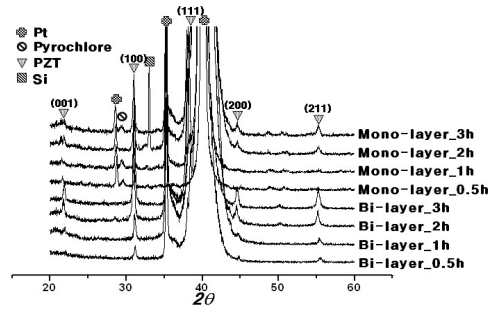


Fig. 6. The XRD patterns of mono-layer and bi-layer PZT thin film with various deposition times.

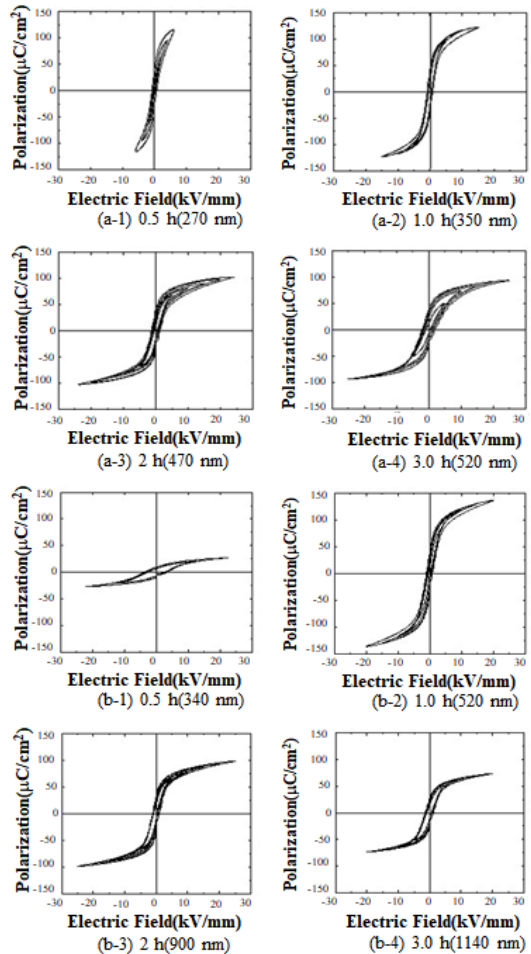


Fig. 7. The polarization curves of mono(a) and bi-layer(b) PZT thin film with various making conditions.

제작한 단층형과 2층형 PZT박막을 Table 1에 표기한 조건으로 급속열처리(RTA, 700 °C, 80 sec)한 후, 결정학적 특성을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 단층형과 2층형 공히 페로부스카이트 구조를 갖는 PZT로 동정이 되나, 단층형 경우 29 (2θ)근방에서 미약한 파이로클로르상 회절 피크(○ 표시부)가 확인되었다.

페로부스카이트 구조의 PZT대비 2가금속성분(PbO)의 부족시 발생하는 파이로클로르상(9,10)이 단층막 경우 발생하고 2층형에서 발생하지 않는 이와 같은 현상은, 저출력으로 치밀하게 형성된 PZT 하부층이 상부에 순차적으로 형성되는 상부층에서의 선택적인 PbO휘발에 따른 결핍을 억제하는 작용을 한 것으로 생각된다.

단층형과 2층형 PZT박막에 대한 분극특성을 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 단층형 PZT박막의 분극곡선은 30분, 1시간 증착 시편에서 대칭적인 모습을 보이나 2시간, 3시간 시편에서는 다소 비대칭적인 모습으로 변화한다. 그 이유는 앞서 FE-SEM 관찰과 AFM 측정, 엑스선회절분석결과로 확인된 바와 같이 조대한 증착 입자내부에 PbO결핍이 발생하고 그에 따른 파이로클로르상이 국부적으로 형성됨에 의한 것으로 판단된다. 반면 2층형 PZT박막의 분극곡선은 조밀한 하부층에 의한 표면개선 효과에 따라 대체적으로 대칭적인 양상을 보이며, 520 nm 두께에서 최대 분극량을 나타낸 후, 두께증가에 따라서는 감소되는 경향을 보인다.

증착시간별 누설전류를 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

단층형 PZT에서 보이는 높은 누설전류치는 2층화함에 따라 현저히 변화하는 경향을 보인다. 단층형 PZT 경우, ±2 kV이상의 전계에서 3시간 증착시료를 제외하고는 높은 누설전류의 결과값을 보임과 달리, 2층형 PZT 경우 두께변화에 대한 모든 조건에서의 시료가 전체 전계 범위(0-±5 kV)에 걸쳐 비교적 양호한 저 누설전류값을 보임이 확인되었다. 이는 단층형 PZT의 제작과정에서 발생하는 PbO의 결핍과 그에 따른 파이로클로르상 형성 현상이 2층형 PZT화에 따라 저감화되어 페로부스카이트 상의 결정성을 향상시키고, 불순물준위를 유발하는 결합 개소와 전계의 집중효과를 감소시킨 것으로 판단된다. 또한 2층형 520 nm(1.0 h), 900 nm(2 h) 두께시료가 보이는, 안정적이고 낮은 누설전류 결과는 Fig. 7의 제조조건별 분극량값 경향과 일치한다.

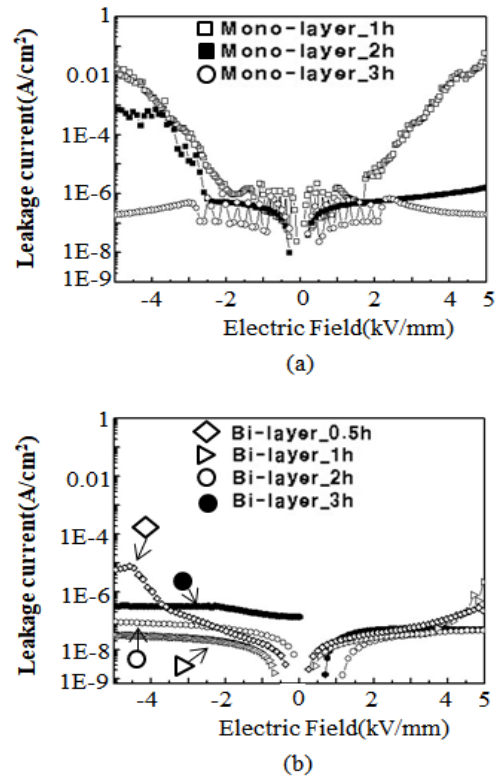


Fig. 8. Relationships for leakage current and electric field with various conditions for mono-layer(a) and bi-layer(b) PZT thin films.

4. 결론

Pb_{1.3}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 조성의 스퍼터링 타겟을 제작하여 RF 마그네트론 스퍼터링 공정을 통해 단층형 PZT박막과 2층형 PZT박막을 제작하였으며, 각 형태의 PZT에 대한 특성평가를 비교 검토하였다.

- 1) FE-SEM으로 표면과 단면형상을, AFM으로 평균 거칠기를 관찰한 결과 증착시간이 길어질수록 증착입자의 크기가 증가하며, 증착두께는 단층형 경우 270~520 nm, 2층형 경우 340 ~ 1,140 nm로, 동일 조건에서 2층형 PZT박막의 증착률이 높고, 표면거칠기(RMS)는 단층형 PZT는 6.0 ~ 16.0 nm, 2층형 PZT 경우 3.0 ~ 6.5 nm로 2층형 PZT박막의 표면 평활도가 우수하다.
- 2) 단층형 PZT에서는 주요상인 페로부스카이트상과 미소한 파이로클로르상이 공존하나, 2층형 PZT에서는 페로부스카이트상만이 검출되었다. 이는 2층

형PZT를 위한 하부층이 Pt계면과의 정합성을 향상시켜 안정적인 페로부스카이트 결정상으로서의 성장에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

- 3) 2층형의 PZT박막은 스퍼터링 시간에 따라 균일하게 성장하여 대칭적인 분극곡선 형상을 보이며, 단층형 PZT박막의 고 누설전류 현상은 2층형 PZT화를 통한 박막의 치밀화 효과로 인해 1.13×10^{-6} A/cm² 수준으로 저감됨이 확인되었다.

Deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ Films by DC Magnetron Reactive Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.36, No.9A, pp.5663-5669, 1997.

DOI:<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5663>

- [10] S.O. Chung, J.W Kim, G.H Kim, C.O Park and W. J. Lee, "Formation of a Lead Zirconate Titanate (PZT)/Pt Interfacial Layer and Structural Changes in the Pt/Ti/SiO₂/Si Substrate during the Deposition on PZT Thin Film by Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.36, No.7, pp.4386-4391, 1997.
DOI:<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.4386>

References

- [1] P.V. Lambeck and H.H. Jonker, "The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.47, No.5, pp.453-461, 1986.
DOI:[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90042-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90042-9)
- [2] T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Araujo, "Characteristic Change Due to Polarization Fatigue of Sol-Gel Ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Thin-Film Capacitors", *Jpn J. Appl. Phys.*, Vol.33, No.9, pp.5281-5286, 1994.
DOI:<https://doi.org/10.1143/JJAP.33.5281>
- [3] S. B. Desu, "Influence of Stresses on the Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.140, No.10, pp.2981-2987, 1993.
DOI:<https://doi.org/10.1149/1.2220943>
- [4] J.H Choi, S.S Lee and H.G Kim, "Fabrication Techniques and Applications of Ferroelectric Thin Film", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, Vol.7, No.5, pp.430-436, 1994.
- [5] R. Waser and M. Klee, " Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films". *J. Integrated Ferroelectrics*, Vol.2, No.1, pp.23-40, 1992.
DOI:<https://doi.org/10.1080/10584589208215729>
- [6] M. V. Raymond, J. Chen, and D. M. Smith, "Degradation of ferroelectric thin films : A defect chemistry approach", *J. Integrated Ferroelectrics*, Vol.5, No.1, pp.73-78, 1994.
DOI:<https://doi.org/10.1080/10584589408018681>
- [7] J.A. Voigt, B.A. Tuttle, T.J. Headley and D.L. Lamppa, "The Pyrochlore-to-Perovskite Transformation in Solution-Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films", *Materials Research Society Symposium proc.*, Vol.361, pp.395-402, (1995).
DOI:<https://doi.org/10.1557/PROC-361-395>
- [8] T.H. Kim, J.M. Koo, H.S. Min, I.S. Lee and J.Y. Kim, "Effects of PZT-electrode Interface Layer on Capacitor Properties," *Kor. J. Mater. Res.*, Vol.10, No.10, pp.684-690, 2000.
- [9] S.T. Kim, H.H. Kim, Y.I. Lim, M.Y. Lee and W.J. Lee, "Effect of Activation of Oxygen by Electron Cyclotron Resonance Plasma on the Incorporation of Pb in the

임 실 목(Sil-Mook Lim)

[정회원]



- 1986년 2월 : 인하대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 3월 : 동경대학 재료계학과 (공학석사)
- 1992년 3월 : 동경대학 재료계학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 1997년 9월 : LG 전자기술원 책임연구원
- 1998년 1월 ~ 현재 : 한국산업기술대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

기능성 신소재