

15-12-9

PZT 박막의 압전특성에 미치는 공정변수의 효과

Effect of Process Parameter on Piezoelectric Properties of PZT Thin Films

김동국*, 지정범**

(Douglas Kim* and Jeong-Beom Ji*)

Abstract

We have studied the effect of crystallization temperature, composition and film thickness, which are the fundamental processing parameters of lead zirconate titanate(PZT) thin film fabrication, in the respect of the piezoelectric properties by our pneumatic loading method(PLM). A great deal of research has been done in the field of characterization for piezoelectric thin films after the first report on the measurement for the piezoelectric coefficient of thin films in 1990. Even though the piezoelectric properties of thin films are very critical factors in the micro-electro mechanical system(MEMS) and thin film sensor devices, a few reports for the piezoelectric characterization are provided for the last decade unlikely the bulk piezoelectric devices. We have found that the piezoelectric properties of thin films are improved as the increase of crystallization temperature up to 750°C and this behavior can be also explained by the analysis of dielectric polarization hysteresis loop, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The effect of Zr/Ti composition has been also studied. This gives us the fact that the maximum piezoelectricity is found near Morphotropic Phase Boundary(MPB) as bulk PZT system does.

Key Words : Piezoelectric property, PZT, Thin film, Crystallization temperature, MPB

1. 서 론

압전박막 소자는 반도체 및 MEMS 기술의 비약적인 발전과 그 잠재적인 응용가능성에 비추어 볼 때 개발 당위성을 보유하고 있으며 현재 많은 연구자들이 이를 위해 무수한 노력을 기울이고 있다. 이러한 박막형 압전재료를 박막 소자로까지 완성하기 위해서는 우수한 압전 특성의 박막 재료를 기판 상

에 구현하는 집적화 기술이 중요하며 또한 이에 못지 않게 소자에 적합하게 설계된 압전특성을 지니는 압전박막의 제조 및 특성평가 기술이 실제 소자 응용에 있어 필요한 핵심 기술이라고 할 수 있다.

1990년에 박막의 압전상수를 측정하는 최초의 보고가 있는 이래로 압전 박막 특성 평가에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다[1].

기본적으로 압전박막의 측정기술에는 두 가지 방향이 있다. 먼저 normal loading method[2]나 impulse method[3,4]와 같이 일정한 힘을 인가할 때 전하량이 발생하는 정압전효과(direct piezoelectric effect)를 이용하는 방법, 다른 하나는 interferometer [5,6]나 AFM[7,8]과 같은 일정한 전압에서 미소변위가 발생하는 역압전효과(converse piezoelectric effect)를 이용하는 방법이다. 실제적으로는 전자가 분극처리 이전의 박막 내부에 관한 정보를 얻는데

* : (주)피에조랩
(대전시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원
동문창업관 3106호)
Fax : 02-555-4719
E-mail : piezolab@yahoo.co.kr

** : (주)크레텍
2002년 10월 9일 접수, 2002년 11월 19일 1차 심사완료,
2002년 11월 26일 최종 심사완료

후자보다 더 효과적이다. 왜냐하면 후자는 측정 시에 인가되는 전기적 에너지가 매우 얇은 박막의 분극상에 영향을 미치기 때문이다. 따라서 박막의 압전특성 평가를 위해서는 정압전효과를 이용한 방법이 효과적이며 이는 특히 분극공정 없이, 제조된 박막이 압전성을 나타내는 공정조건을 파악하는 연구에서 그 위력을 발휘할 수 있다. 한편 이 방법은 cantilever의 micromachining, backside polishing, dimensioning, gluing 등의 역압전효과를 이용한 측정에서 반드시 필요한 별도의 선행공정이 필요 없기 때문에 측정과정이 간단하고 신뢰도가 높다는 장점 또한 겸비하고 있다.

지금까지는 정압전효과를 이용한 특성평가 방법 중에서 기존의 normal loading method가 장치의 간편성과 측정과정의 단순함으로 인하여 가장 광범위하게 이용되어져 왔다. 그러나 이 방법은 Berlincourt d_{33} -meter와 같은 벌크재료 측정방법으로부터 도입된 것으로 박막측정의 특수성을 전혀 고려하지 않고 있다. Normal loading method에서는 박막 표면에 힘을 인가할 때 metal tip을 사용하는데 이는 박막의 표면조도와 metal tip의 표면조도에 따라 측정결과의 신뢰도에 적지 않은 영향을 미치고 있다[9].

따라서 본 연구에서는 metal tip 대신에 pneumatic media를 채용하였으며 이러한 새로운 압전박막 평가기술인 PLM[10-12]를 소개하고 이 방법으로부터 얻어진 주요결과를 분석하고자 하였다. 일차적으로 주요공정변수인 결정화온도와 박막두께 및 PZT의 Zr/ Ti의 조성비를 변수로 하여 압전특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구의 측정을 위한 PLM 실험장치를 도식적으로 나타내고 있다. 이 시스템은 박막 표면에 접촉하여 공압(pneumatic pressure)를 가하기 위한 pressing probe, 압력을 측정하기 위한 압력계, 압전박막으로부터 발생하는 전하를 측정하기 위한 charge amplifier, pneumatic power를 공급하기 위한 vacuum pump와 compressor 등으로 대표되는 pressure source, 그리고 공기의 압력을 조절하기 위한 몇 가지의 밸브로 이루어져 있다. Pressing probe는 정해진 압력을 박막의 전면에 전달함과 동시에 발생한 전하량이 전극을 통하여 charge amplifier로 이동되도록 설계되었다.

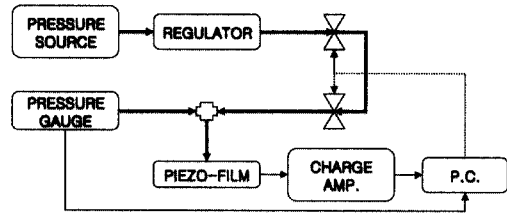


그림 1. 압전박막 측정장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of measuring system for piezoelectric thin film.

PZT 압전박막의 제조 공정의 변화에 따른 압전특성의 변화를 관찰하기 위하여 페로브스카이트상 형성에 기본적인 변수인 열처리 온도를 변화시키며 측정을 수행하였다. PZT 박막은 열처리 온도를 500℃에서 750℃까지 50℃단위로 변화시키며 30분간 급속 열처리(RTA)하여 제조하였으며 여타의 조건은 모두 동일한 상태로 유지하였다. 결정화 온도에 따른 영향을 분석하기 위한 박막시편은 Metal Organic Decomposition(MOD) 공정에 의하여 실리콘 기판 위에 MPB 근처의 조성을 가지는 400nm의 PZT박막을 사용하였다. 사용한 기판의 구조는 Si(100)/SiN_x/Pt이었으며 백금 하부전극과 SiN_x 기판의 두께는 각각 공히 100nm 이었다.

PZT 박막의 조성은 Wave-length Dispersive Spectroscopy(WDS)분석에 의하여 MPB조성을 만족하는 Pb_{0.9349}(Zr_{0.5578}Ti_{0.4669})O_{3.0404}이었다.

제조된 박막은 기본적인 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석(Rigaku D/MAX-RC)을 수행하였으며 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Philips XL30SFEG)을 이용하였다.

박막의 조성 및 두께의 효과를 관찰하기 위한 실험은 MOCVD 장비를 사용하여 Zr/Ti의 조성비를 30/70, 52/48, 70/30로 하는 시편에 대하여 각각 0.3 μm, 0.5 μm, 1.0 μm 두께의 총 아홉 개의 시편을 제작하여 측정을 수행하였다.

이 때 사용한 기판의 구조는 Si(100)/SiO_x/Pt이었으며 하부전극과 SiO_x의 두께 역시 각각 공히 100nm이었다. 아홉 개의 시편의 증착온도는 600℃로 동일하게 설정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 PZT 박막의 인가된 압력에 따라 발생

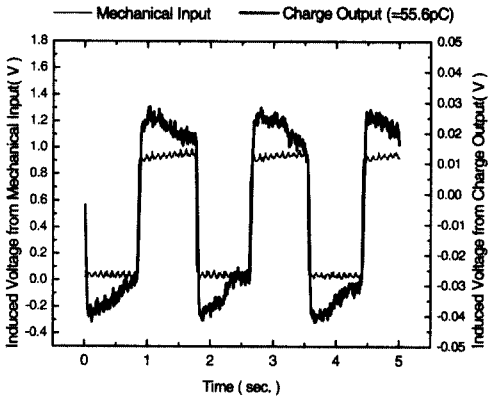


그림 2. PZT 박막의 인가된 압력에 따라 발생된 전기적 신호.

Fig. 2. Charge output of PZT thin film with Mechanical input.

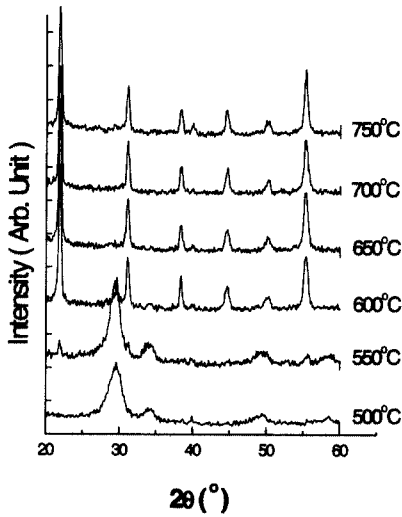


그림 3. 온도에 따른 X선 회절 패턴.

Fig. 3. The x-ray diffraction pattern of the PZT films crystallized at different temperature.

된 전기적 신호의 형태를 보여주기 위한 것이다. 선의 굵기는 입력과 출력을 구분하기 위한 것으로 가는 선은 기계적인 입력을 굵은 선은 전기적인 출력을 나타내고 있다. 이 때 인가된 압력은 1atm 이다. 모든 시편은 동일한 인가압력을 인가하여 그림 2의

전하출력 펄스의 높이를 측정하여 압전성 평가의 지표로 삼았다.

그림 3은 각각의 온도에서 열처리된 박막의 X선 회절패턴을 보여주고 있다. 결정구조는 온도에 매우 민감하게 변하고 있으며 500°C에서는 나타나지 않던 21° 부근의 페로브스카이트 (001) 피크가 550°C에서 발현하기 시작하여 600°C에서는 크게 성장하여 있음을 알 수 있었다. 550°C 이하에서 존재하는 29° 부근의 파이로클로어 피크는 600°C부터 그 크기가 감

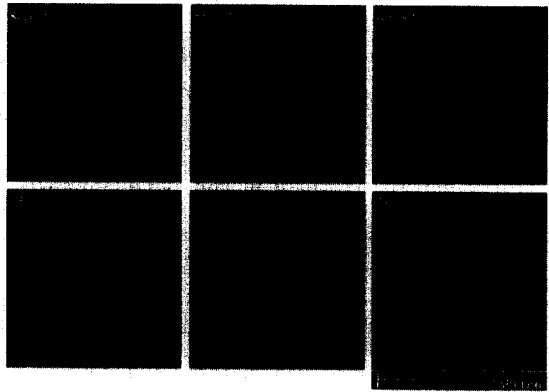


그림 4. 온도에 따른 주사전자현미경 사진.

Fig. 4. The scanning electron microscopy images of the PZT thin films crystallized at different temperature.

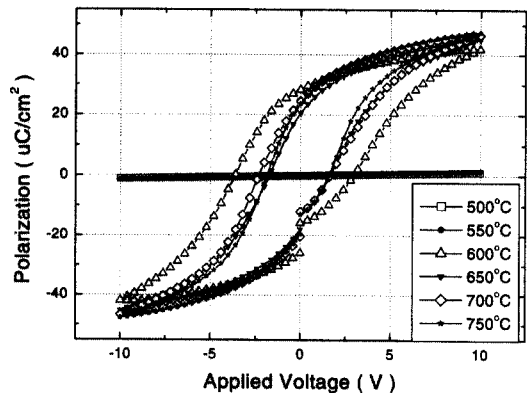


그림 5. 온도에 따른 분극이력특성.

Fig. 5. The polarization hysteresis loops of the PZT thin film crystallized at different temperature.

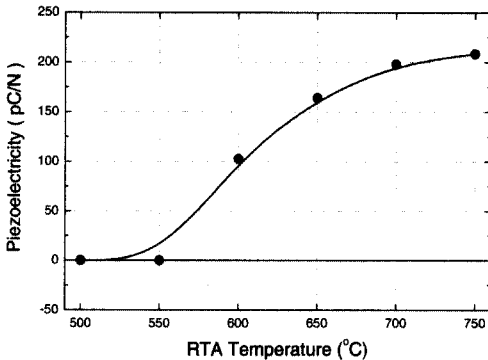


그림 6. 결정화 온도에 따른 PZT 박막의 압전특성.
 Fig. 6. The effects of crystallization temperature on the piezoelectric properties of PZT thin films.

소하기 시작하여 650°C에서는 완전히 사라져 이 온도 이상에서 양질의 PZT 압전박막을 제조할 수 있음을 보여주고 있다. 650°C 이상의 X선 회절패턴에서는 동일한 결정구조를 나타내고 있다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위한 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. X선 회절패턴에서도 볼 수 있듯이 600°C 이상의 열처리 온도부터 입자의 성장이 시작됨을 알 수 있었으며 이 이하의 온도에서는 미세구조의 변화가 관찰되지 않았다. 750°C까지 입자의 성장은 계속되고 그 크기는 50nm부터 150nm까지의 범위에 존재하고 있었다.

전기적 특성의 변화를 관찰하기 위하여 분극이력 특성을 RT66A를 이용하여 측정하고 그 결과를 그림 5에 도시하였다. 역시 600°C부터 이력곡선의 변화가 나타나기 시작하였다. 650°C 이상에서 큰 변화는 보이지 않고 있으며 약 $23.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극 (remnant polarization)과 약 2V의 항전압(coercive voltage)을 갖는 전형적인 PZT 박막의 이력곡선을 보여주고 있다.

지금까지 열처리 온도에 따른 압전박막의 결정구조, 미세구조 그리고 분극이력특성을 살펴보았다. 이상의 결과와 압전특성과의 상관관계를 파악하기 위하여 압전성 측정을 수행하고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 모든 시편은 분극처리 전에는 압전성을 보이지 않았으므로 상온에서 1000초 동안 250kV/cm의 전기장을 인가하여 분극처리를 행하였다.

열처리 온도가 증가함에 따라 압전특성도 증가하

고 있으며 750°C까지 감소하지 않는 거동을 보여주고 있다. 압전측정에 있어서도 550°C까지는 압전특성이 관찰되지 않았다. 이러한 일련의 결과는 앞서 측정된 바 있는 결정구조, 미세구조 그리고 분극이력특성의 경향과 매우 잘 일치하고 있다. X선 회절 패턴으로부터 예측되는 페로브스카이트 상의 양과 압전특성은 매우 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었으며 파이로클로어 상은 벌크재료에서와 마찬가지로 우수한 압전특성의 박막을 제조하기 위해서 완전히 억제되어야 한다는 사실을 재확인하였다.

페로브스카이트 상의 양과 관계되는 이러한 결과는 최근 M.H. Bae 등에 의하여 발표된 건조온도를 변수로 한 보고에서도 관찰할 수 있다[13]. PZT 박막을 Sol-Gel 공정을 이용하여 제작하면서 중요한 공정변수인 건조온도를 변화시키며 페로브스카이트 상의 양과 압전특성과의 상관관계를 관찰한 결과 본 연구에서와 같이 페로브스카이트 상의 양과 매우 밀접한 관련이 있음을 보고한 바 있다.

주사전자현미경 사진으로부터 보여지는 결정립은 그 크기가 증가 할수록 압전특성도 향상되고 있음을 반영하고 있었다. 이러한 현상 역시 벌크 재료에서는 잘 알려진 현상으로 결정입계(grain boundary)의 효과로 인하여 결정립의 크기가 증가 할수록 우수한 압전특성을 보임을 박막에서도 확인할 수 있었다.

박막의 조성 및 두께의 효과를 관찰하기 위하여 Zr/Ti의 조성비를 30/70, 52/48, 70/30로 하는 시편에 대하여 각각 0.3 μm , 0.5 μm , 1.0 μm 두께의 박막을 제작하여 동일한 분극처리를 한 후 측정, 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

조성에 따라서는 52/48의 MPB 조성부근에서 최

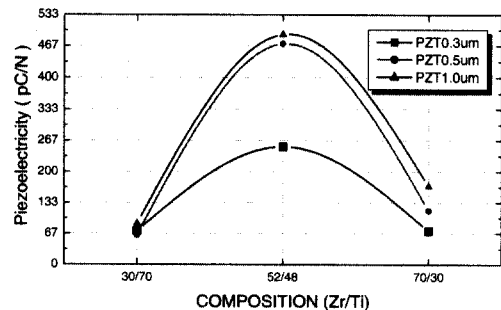


그림 7. PZT 박막의 조성 및 두께에 따른 압전특성.
 Fig. 7. The effects of composition and thickness on the piezoelectric properties of PZT thin films.

대의 측정치를 보이고 있으며 두께에 따라서는 두께가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있었다. 조성변화에 따른 현상은 PZT 벌크재료의 경향과 동일한 현상이며 이는 이론적으로도 널리 알려진 사실이다. 박막에 대해서는 Lefki 등[1] 이 이와 유사한 결과를 발표한 바 있었다.

두께변화에 따른 현상은 박막의 두께 감소에 따라서 경계층(interphase layer)의 비율이 증가하여 전체적인 압전특성의 저하를 유발하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

PZT 박막의 열처리 온도에 따른 압전박막의 결정구조, 미세구조 그리고 분극이력특성을 살펴보았다. 열처리 온도가 증가함에 따라 압전특성도 증가하고 있으며 550℃까지는 압전특성이 관찰되지 않았다. 이러한 일련의 결과는 결정구조, 미세구조 그리고 분극이력특성의 경향과 잘 일치하고 있었다. X선 회절패턴으로부터 예측되는 페로브스카이트 상의 양과 압전특성은 매우 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 주사전자현미경 사진으로부터 보여지는 결정립은 그 크기가 증가 할수록 압전특성도 향상되고 있음을 잘 보여주고 있었다. 박막의 조성에 따라서는 PZT 벌크재료에서와 유사하게 MPB 조성부근에서 최대치를 보여주었으며 두께에 따라서는 경계층의 효과로 인하여 두께가 증가 할수록 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

감사의 글

(주)이노스텍의 관계자 여러분께 시편제작에 있어 기술적 도움을 주신 것에 대하여 감사를 포함합니다.

참고 문헌

[1] K. F. Etzold, "Substrate effects in in-situ growth of perovskites by PLD", MRS Symp. Proc., Vol. 200, p. 297, 1990.

[2] K. Lefki, "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films", J. Appl. Phys., Vol. 76, p. 1764, 1994.

[3] M. Sakata, "Two dimensional silicon micro-machined optical scanner integrated with

photo detector and piezoresistor", Proc. of the 9th IEEE MEMS workshop, p. 263, 1996.

[4] E. Defay, "Stress and stress relaxation study of sputtered PZT thin films for microsystems applications", MRS Symp. Proc., Vol. 541, p. 611, 1999.

[5] Jie-Fang Li, "Piezoelectric properties of sol-gel-derived ferroelectric and antiferroelectric thin layers", J. Appl. Phys., Vol. 75, p. 442, 1994.

[6] A. L. Kholkin, "Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films", Rev. Sci. Instrum. Vol. 67, p. 1935, 1996.

[7] A. Gruverman, "Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin film", J. Vac. Sci. Technol., Vol. B14, p. 602, 1996.

[8] G. Zavala, "Characterization of ferroelectric lead zirconate titanate films by scanning force microscopy", J. Appl. Phys., Vol. 81, p. 7480, 1997.

[9] D. G. Kim, "A new characterization of piezoelectric thin films", The 11th ISAF, Montreux, Switzerland, p. 65, 1998.

[10] D. G. Kim, "Piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films characterized by the pneumatic loading method", Integrated Ferroelectrics, Vol. 24, p. 107, 1999.

[11] 김동국, "압전박막의 특성평가", 2000년도 한국 전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, p. 916, 2000.

[12] 김상중, "Screen Printing법을 이용한 PMN-PZT 후막의 제조 및 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 11호, p. 921, 2000.

[13] M. H. Bae, "Effects of dry process on dielectric properties of PZT thin films prepared by Sol-Gel process", Vol. 3, No. 1, p. 42, 2002.