

이차이온질량분석기를 이용한 PZT 박막의 후열처리 온도에 따른 특성에 관한 연구

심등¹, 이태용¹, 이경천¹, 허원영¹, 신현창¹, 김현덕¹, 송준태^{1,a}

¹ 성균관대학교 정보통신공학부

Study of Effect of PZT Thin Film Prepared in Different Post-Annealing Temperature Using SIMS

Shenteng¹, Tae-Yong Lee¹, Kyung-Chun Lee¹, Won-Young Hur¹, Hyun-Chang Shin¹, Hyun-Duk Kim¹, and Joon-Tae Song^{1,a}

¹ Department of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received March 7, 2011; Revised April 18, 2011; Accepted April 23, 2011)

Abstract: The effect of various post-annealing temperature to sputtered Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) thin films was investigated. The crystallization process, surface morphology and the electrical characteristics strongly depends on the rapid thermal annealing (RTA). In radio frequency (RF) sputtering methods, there were many papers mostly forcing on the crystal forming and the surface variations with different elements distribution on (Pb, Ti, Zr, O) on the surface of the PZT layer. In this experiment, the post-annealing treatment promoted the Pb volatilization in PZT thin film and affected the Ti diffused throughout the Pt layer into the PZT layer. Second ion mass spectroscopy (SIMS) analysis was employed to show that the Pb element in the PZT layer was decreased at the same time the Ti element mass was slight decreased than Pb with increasing RTA temperature. That result prove the content of Pb affect the PZT thin film property.

Keywords: PZT, SIMS, Annealing, RF sputtering

1. 서론

압전 세라믹스는 전자분야의 기초재료로 다양한 연구가 이루어지고 있다. 특히 PZT는 페로브스카이트 구조의 대표적인 압전물질로써 강유전특성이 잔류분극을 가지고 있을 뿐만 아니라 유전특성, 압전특성, 초전특성이 우수하여 지금까지 각종 센서, 스위치, 공진자, 메모리소자 등 광범위한 분야에 걸쳐 응용되고 연구되고 있다 [1-4].

전기, 전자, 산업분야 등에서 강유전체를 응용하려

면 그 부품이나 소자의 소형화, 집적화, 고속화 및 고신뢰성이 요구되므로 벌크 특성이 유지되는 강유전체 박막성장이 필요하다. 강유전체 박막으로는 BaTiO₃, PZT, PLZT, PbTiO₃, SrBi₂TaO₉, (Ba,Sr)TiO₃ 등이 활발히 연구되고 있으며, 그 중 PZT 박막은 벌크 세라믹스의 데이터가 확립되어 있고 박막 제조 시 실리콘 공정의 적합성이 우수하며, 수천에 이르는 높은 유전율을 가지고 있어 널리 연구되고 있다.

PZT 박막의 증착 제조 방법도 다양하다. RF 마그네트론 스퍼터링, 이온빔 스퍼터링, 레이저 ablation 등이 물리적인 방법이 있고, 그리고 졸겔법, 유기금속화

a. Corresponding author: joontsong@ece.skku.ac.kr

학증착 (MOCVD)법 등 여러 가지가 있다 [5].

SIMS는 이차이온질량분석기로 일정한 에너지를 가진 일차이온을 고체 표면에 입사시킨 후 방출되어 나오는 이차이온의 질량을 측정함으로써 재료 표면을 구성하고 있는 원소 및 분자의 종류, 그리고 각 원소의 양을 분석하는 장비이다. 특히 다른 측정 장비보다는 박막의 깊이에 따라 각 원소의 상대적인 분포를 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다 [6]. 기존에 사용되던 X-선 회절분석기 (XRD)와 주사전자현미경 (FESEM)을 이용한 박막의 결정특성 분석으로는 박막의 깊이에 따른 분석을 할 수 없다는 단점이 있지만 SIMS를 이용하면 박막의 깊이에 따른 각 원소의 분포곡선으로 PZT 박막의 구조적인 특성 분석이 가능하다. 본 연구에서는 후열처리 온도에 따른 PZT 박막의 결정배향, 결정입계, 표면구조특성을 SIMS를 이용하여 분석하였으며 XRD, FESEM 분석방법과 관련시켜 박막의 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 수행한 전체적인 실험과정을 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용된 기판은 Si 기판위에 300 nm SiO₂ 산화막, 5 nm Ti 접합층과 (111) 방향으로 배향된 150 nm의 Pt 하부전극을 스퍼터링법으로 성장시켜 사용하였다. 기판은 증착 전 아세톤, 메탄올, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척한 후 N₂ 가스로 송풍하여 수분을 제거하였다. PZT 박막은 Zr/Ti mole 비가 52/48이고 고온성장시 Pb의 휘발을 보상하기 위하여 Pb가 10 mole% 과잉 첨가된 단일 세라믹 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 증착된 비정질의 PZT 박막을 결정화하기 위하여 할로젠 램프를 이용 승온 속도를 10~50°C/sec 까지 증가시킬 수 있는 RTA법을 이용하여 500~800°C의 온도 범위에서 후열처리를 실시하였다. PZT 박막의 열처리 조건을 표 1에 나타내었다.

Table 1. RTA condition of PZT thin film.

Annealing method	RTA
temperature	500, 600, 700, 800 [°C]
annealing Time	3 [min]
flow gas (O ₂)	20 [sccm]
base pressure of system	none
working pressure	none
rising time	10 [°C/sec]
cooling method	nature

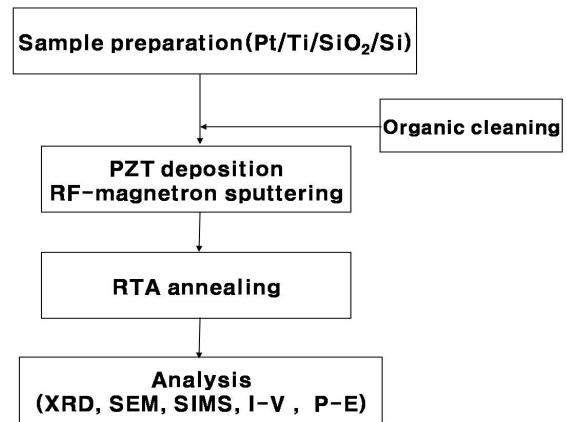


Fig. 1. The process of making the PZT samples.

박막의 특성 측정은 구조적 특성은 XRD, FESEM, SIMS를 이용하여 측정하였다. 박막의 누설전류밀도 측정은 Keithley 617 programmable electro-meter를 사용하였고 hysteresis loop 특성은 RT-66 A를 이용하여 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD를 이용한 후열처리 온도에 따른 배향성 및 결정성 분석

PZT 박막 증착 시 기판온도나 후열처리 온도와 같은 열에너지에 따라 결정구조와 상형성이 민감하게 변화되므로, Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 최적화된 스퍼터링법으로 증착시킨 약 1,000 nm 두께의 PZT 박막을 성장시킨후 후열처리 온도에 따른 결정상의 변화 과정을 규명하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 후열처리 온도에 따른 PZT 박막의 XRD 특성을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서와 같이 as grown 상태와 500°C에서 열처리한 PZT 박막의 XRD 결과 페로브스카이트상이 형성되지 않고 Pb가 과잉된 파이로클로르상이 주로 형성되었다. 이는 열처리 온도가 증가하면 박막 내부의 PbO_x층 휘발 과잉 Pb층을 형성하여 박막의 표면 쪽으로 전이하였으나 500°C이하의 낮은 온도에서는 PZT 박막표면에 과잉 PbO_x층을 완전히 휘발시키지 못하여 Pb가 과잉된 중간상인 파이로클로르상이 나타난 것이다 [1]. 열처리온도가 600°C로 높아지면서 파이로클로르상 2θ = 29.5 (222)면 (A₂B₂O₆)

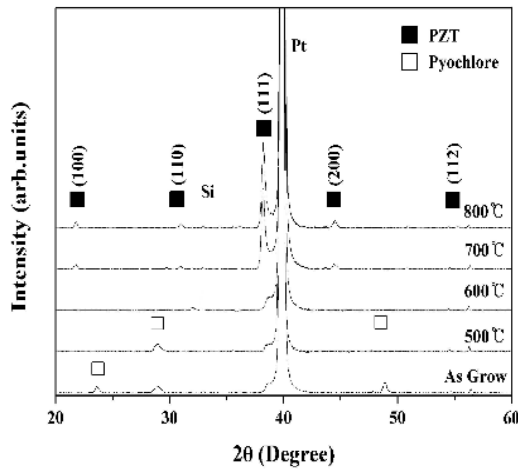


Fig. 2. XRD patterns of PZT thin films in different annealing temperatures.

없이 $2\theta = 31.4$ (110)면 페로브스카이트 상이 형성되기 시작하였으며 열처리온도가 700°C 로 증가할 경우 (111) 방향의 우선 배향성을 가진 (100), (110), (200), (112) 방향으로 다결정화되었다. 이러한 파이로클로르 상에서 페로브스카이트상으로의 결정학적 변환은 높은 열처리 온도가 PZT 박막의 성장 방향과 결정성을 좌우하며 [7], G.Velu 주장한 스퍼터링 법으로 성장한 결정화 과정과 결정 성장 과정 중 파이로클로르(222)면과 페로브스카이트(110)면으로 나타난다는 것과 일치한다 [8]. 열처리 온도 700°C 와 800°C 의 XRD 패턴을 보면 800°C 에서 형성되는 모든 결정방향은 700°C 의 열처리 온도에서 모두 나타난다 [9].

3.2 FESEM을 이용한 후열처리 온도에 따른 미세 구조 분석

그림 3의 FESEM 이미지에서 보이듯이 열처리 이전 PZT 박막은 as grown 상태에서 PZT 박막은 낮은 결정화 에너지로 인하여 결정화가 이루어지지 않아 비정질의 치밀한 구조가 나타나고 있다. 500°C 에서 열처리한 PZT 박막의 경우 결정화가 진행되었지만 낮은 열처리 온도로 인하여 중간상인 Pb가 과잉된 치밀한 파이로클로르상이 박막표면에 나타나고 있다. 또한 600°C 에서 열처리한 PZT 박막의 경우 페로브스카이트상으로 보이는 결정입자가 보이는데, 박막표면에 다소 불균일하게 성장되어 있음을 볼 수 있다. 이것은 XRD 결과에서는 나타나지 않지만, 600°C

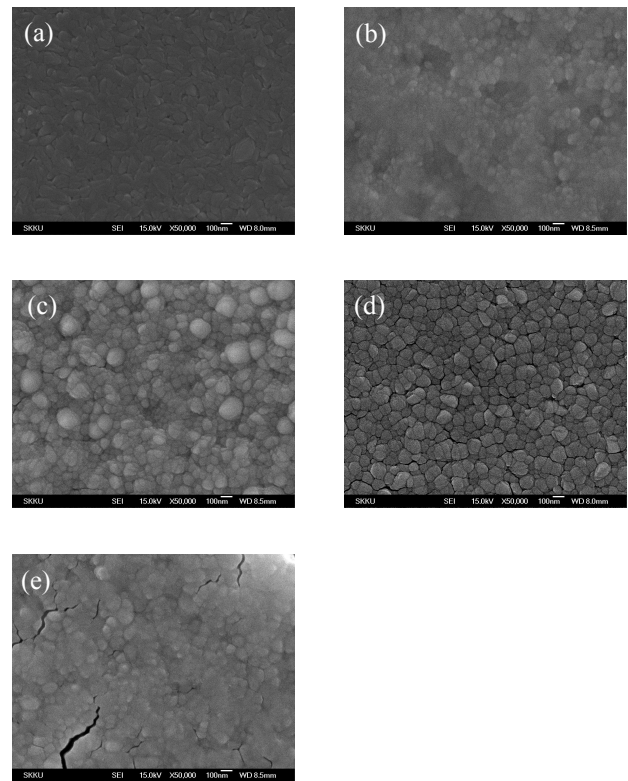


Fig. 3. FESEM images of PZT thin films in different annealing temperatures, (a) as grown, (b) 500°C , (c) 600°C , (d) 700°C , (e) 800°C .

의 결정화 온도에서도 미소한 PbO_x 층이 아직 PZT 박막에 남아 있기 때문이다. 열처리 온도가 700°C 로 증가함에 따라 박막의 결정입자의 크기가 600°C 의 경우보다 전체적으로 증가하였고 균일하게 형성되었다. 이는 PZT 박막의 열처리온도가 600°C 이상으로 증가하면 파이로클로르상의 결정입자 배열이 변화되어 페로브스카이트상으로 전이되고 XRD 결과에서와 같이 (111) 방향으로 잘 형성하는 것으로 사료된다 [10].

800°C 에서 열처리한 박막에서는 균열이 700°C 에 비하여 많이 생긴 것을 확인할 수 있었다. 이는 하부전극 Pt와 PZT사이의 thermal mismatch 때문에 균열이 생기는 것으로 사료된다 [11].

3.3 SIMS를 이용한 후열처리온도에 따른 박막의 원소함량분석

그림 4에 SIMS를 이용한 후열처리온도와 PZT 박막의 깊이에 따른 각 구성 원소의 검출강도를 나타내

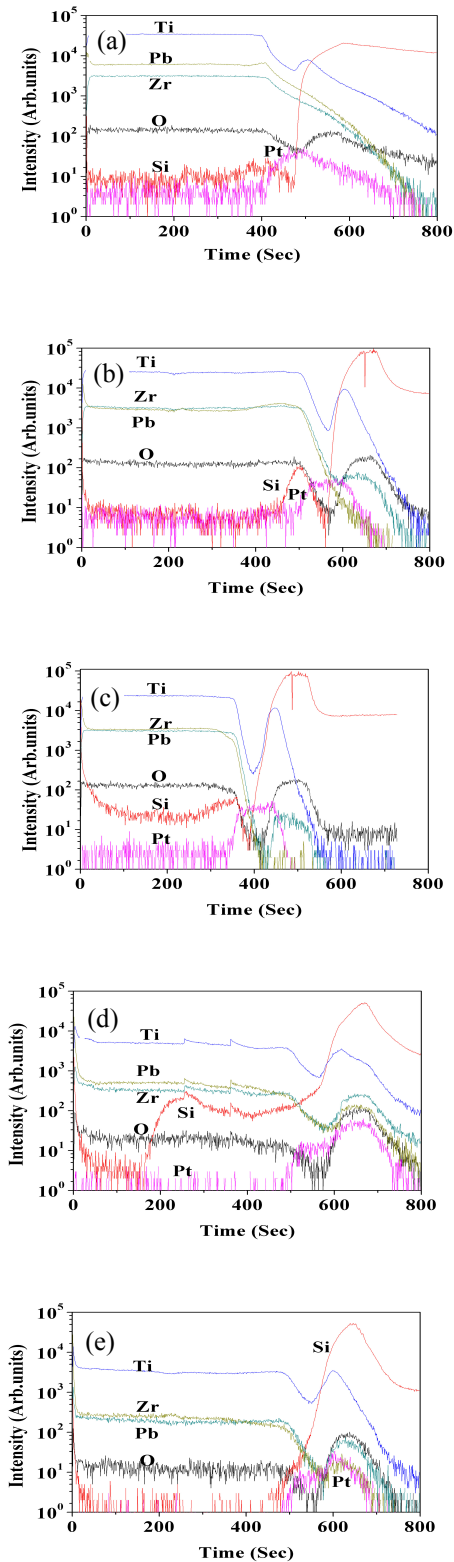


Fig. 4. SIMS results in different annealing temperatures, (a) as grown, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C.

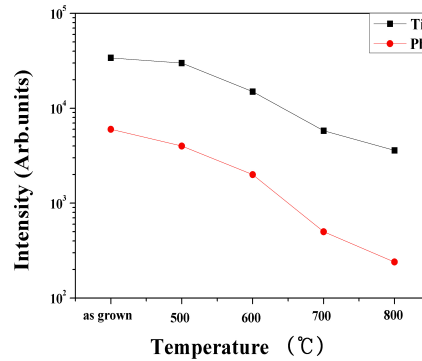


Fig. 5. Contents of Pb and Ti elements in PZT layer on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate in different annealing temperatures.

었다. 결과에서 처음 30초 동안 원소의 검출강도가 급격하게 변화하는 것은 박막 표면의 오염물질로 인한 불안정성 때문이다. 또한 일정 깊이 이상에서는 열처리 온도에 증가에도 불구하고 박막내의 각 원소 (Pb, Ti, Zr, O)의 분포가 균일하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 먼저 산소의 강도를 살펴보면 산소는 Pt층을 넘어 Ti층으로 확산된다 [12].

후열처리 온도가 증가할수록 Pb, Ti, Zr 원소의 검출강도는 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 열에너지로 인하여 원소가 휘발하기 때문이며, 열처리 온도가 증가할수록 Ti 원소의 확산의 깊이는 깊어진다. Pb, Ti 원소의 검출강도는 열처리 온도가 증가할수록 감소된 것을 볼 수 있다. 500°C의 SIMS 측정 결과는 낮은 온도에서 PbO_x층을 완전히 휘발시키지 못하여 중간상인 파이로클로르상이 나타난 XRD 결과와 일치한다 [13]. 800°C의 결과를 보면 700°C에서 나오는 패턴과 비슷하게 나왔다. 이는 700°C 이후에 결정입계가 모두 형성되어 열처리온도가 더 이상 증가하여도 Pb 원소의 휘발은 아주 미소하게 일어나기 때문이다 [14].

그림 5는 후열처리 온도에 따른 Pb의 검출강도와 Ti 검출강도의 변화를 나타내었다. 결과에서 보이는 것과 같이 Ti의 휘발성은 Pb 보다 낮다. 특히 600°C 이후 박막의 Pb양이 급격히 감소됨을 볼 수 있는데, 이것은 700°C에서 PZT 박막내부에 존재하는 과량의 Pb가 대부분 휘발되었기 때문이라고 사료된다 [15]. 특히 충분하게 휘발되지 않고 과잉된 Pb는 as grown과 500°C 박막에서 나오는 Pb과잉 파이로클로르상이 나타나는 원인이 되고, 또한 600°C까지는 박막의 최

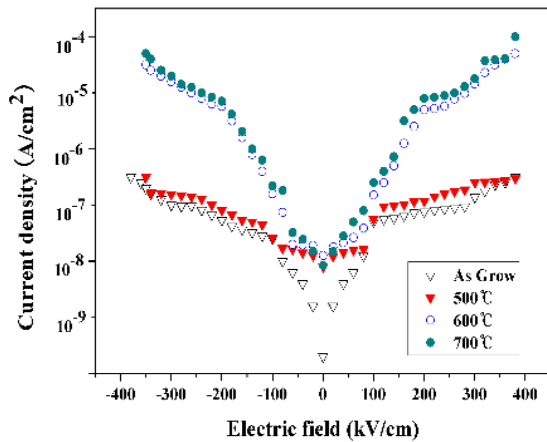


Fig. 6. Current density versus voltage characteristic for RTA temperatures of PZT thin films.

적 원소 조성비에 이르지 않고 그 이상의 온도에서 Pb와 Ti의 조성비가 최적상태에 도달되는 것으로 사료된다 [16]. 또한 Pb가 급감하기 전에는 준 안전상이 과잉된 파이로클로르상이 나타나고 급감 뒤에 나타나는 PZT박막의 조성비는 XRD의 강한 페로브스카이트 상으로부터 확인할 수 있듯이 화학양론(stoichiometry)에 적합한 것으로 사료된다.

3.4 후열처리 온도에 따른 PZT 박막의 전기적 특성

As grow, 500°C, 600°C, 700°C 에서 열처리한 PZT 박막의 누설전류 특성을 그림 6과 같이 나타낸다. 800°C에서는 열처리한 시편에서는 상부전극 증착 시 단락 현상이 발생하여 측정이 불가능하였다. 이는 기관에 균열이 발생하기 때문에 상부전극과 하부전극이 접촉하여 단락 현상이 나타났다. 열처리 이전 100 kV/cm의 전계에서 1.1×10^{-8} A/cm²의 누설전류 값을 나타내었고, 600°C에서는 1.2×10^{-7} A/cm², 700°C에서는 2.1×10^{-7} A/cm²로 열처리온도에 따라 급격한 변화를 나타내었다. 이는 열처리 온도가 증가하면, PZT 박막의 결정성은 증가하지만 표면거칠기는 증가하고 전극과 기관, PZT 박막 사이에 상호 확산이 증가하여 누설전류가 증가하기 때문이다 [17].

그림 7은 500°C, 600°C, 700°C에서 열처리한 PZT 박막의 이력곡선 특성이다. 600°C, 700°C에서 후열처리 한 박막 전형적인 P-E 이력곡선 특성이 나타났다. 이는

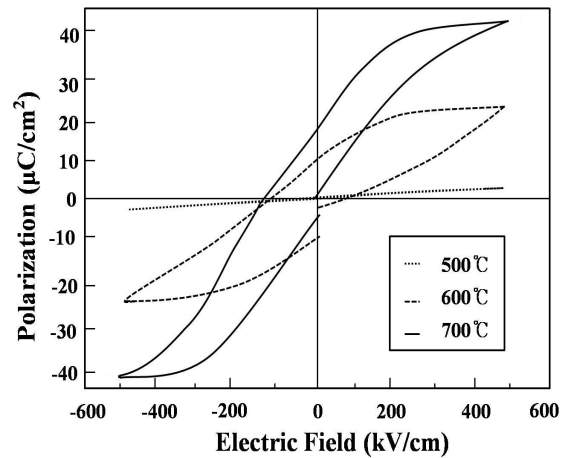


Fig. 7. P-E hysteresis loop of PZT thin film capacitor annealed in different temperatures.

600°C 이상에서 페로브스카이트상이 나타나는 XRD와 FESEM의 결과와 일치한다. 600°C에서 항전계와 잔류분극과 자발분극은 101 kV/cm, 10.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 24.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었고, 700°C에서는 110 kV/cm, 15.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 44.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 이는 박막의 결정성이 증가하여 잔류분극과 자발분극이 커졌으며, 전극과 PZT 박막 계면에서 확산 및 산화의 증가로 항전계가 증가하였기 때문이다. 이력곡선은 전계의 방향으로 다소 이동하여 비대칭 모양을 보이고 있다. 이와 같은 특성은 PZT 박막과 전극 사이에 공간 전하가 축적되어 그만큼의 전계가 유도된 것으로 사료된다 [17].

4. 결론

본 연구는 후열처리 온도에 따른 PZT 박막의 결정 배향, 결정입계, 표면구조특성을 XRD, FESEM, SIMS를 이용하여 연구하였다.

1. XRD 결과 열처리온도 500°C에서 Pb가 과잉된 파이로클로르상이 나타난다. 600°C에서 파이로클로르상이 완전히 없어지고 페로브스카이트상이 형성되기 시작하였으며 700°C에서 가장 양호한 결정성을 보였다.

2. FESEM 결과에서 열처리온도 as grown 그리고 500°C에서는 결정입자들이 형성되지 않았고 600°C에서는 결정입자들이 불균일하게 성장하였다. 700°C에서 결정입자들이 가장 균일하게 성장하였으며 800°C

에서는 700°C와 큰 변화는 없지만 균열이 많이 생겼다. 이는 온도가 상승에 따라서 균열이 생기는 불안정성이 높아지고 700°C에서 가장 양호한 박막을 얻을 수 있었다.

3. SIMS 결과에서 후열처리온도가 증가할수록 Pb 원소는 급격히 감소하였고, 후열처리온도 600°C 이후 박막의 Pb양이 급격히 감소하였으며 700°C에서 PZT 박막내부에 존재하는 과량의 Pb가 대부분 휘발되었다. 이것은 Pb의 급격한 함량 감소가 박막 결정성에 영향을 미치기 때문이다.

본 연구를 통하여 열처리 온도 700°C일 때 가장 우수한 결정성을 확인하였다. 또한 SIMS 분석법은 박막내부에 각 원소의 변화를 선명하게 측정할 수 있는 장점을 갖고 있으므로 PZT 박막의 각 원소간의 결합률에 따라 박막의 특성 변화를 유용하게 규명할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] H. H. Kim and W. J. Li, *J. KIEEME*, **18**, 983 (2005).
- [2] N. K. Cho, Ph. D. *Thesis*, (Chonbuk University, Jeonju, 2008) p. 97.
- [3] S. W. Lee, H. D. Nam, J. T. Ryu, and Y. B. Kim, *J. KIEEME*, **18**, 690 (2005).
- [4] W. K. Choo, Ph. D. *Thesis*, (KAIST, Daejeon, 2006).
- [5] A. E. Riad and F. D. Barlow, *Thin film technology handbook*, 2nd ed. (R. P. Donnelley and Sons company, USA, 1998) p. 20.
- [6] J. J. Shik, *MS. Thesis*, (Chunbuk University, Cheongju 2007) p. 1.
- [7] Y. M. Kim, W. J. Lee, and H. G. Kim, *Thin Solid Films*, **279**, 140 (1996).
- [8] G. Velu and D. Remiens, *Vacuum* **56**, 199 (2000).
- [9] K. W. Jeong, Ph. D. *Thesis* (Sungkyunkwan University, Suwon, 2000) p. 42.
- [10] Y. Park, Ph. D. *Thesis*, (Sungkyunkwan University, Suwon, 2003) p. 58.
- [11] R. Thoma, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5511 (2001).
- [12] K. K. Abdelghafar, M. Hiratani, K. Torii, and Y. Fujusaki, *Integ. Ferroelectr.*, **13**, 113 (1996).
- [13] J. F. Scott, *IEICE Trans. on Electronics*, **81**, 477 (1998).
- [14] B. Praveenkumar, G. Sreenivasalu, H. H. kumar, D. K. Kharat, M. Balasubramanian, and B. S. Murty, *Mater. Chem. Phys.*, **117**, 338 (2009).
- [15] Y. Park, K. W. Jeong, and J. T. Song, *Mater. Lett.*, **56**, 481 (2002).
- [16] K. Aoki, Y. Fukuda, and K. Numata, *IEICE Trans*, **81**, 537 (1998).
- [17] Y. Park, S. M. Jeong, S. L. Moon, K. W. Jeong, S. H. Kim, J. T. Song, and J. Yi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6801 (1999).