

TiO₂ Interlayer의 상변화에 따른 PLZT 박막의 구조 및 전기적 특성

이철수 · 윤지연 · 황동현 · 차원효 · 손영국*

부산대학교 공과대학 재료공학부, 부산 609-735

(2007년 9월 12일 받음)

R.F. magnetron-sputtering 방법에 의해 (Pb_{1.1}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si, TiO₂(interlayer)/Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 증착하고, TiO₂ interlayer에 의한 PLZT 박막의 특성을 고찰 하였다. TiO₂ interlayer의 증착조건을 변화시켜가며 단일상의 anatase 상과 rutile 상을 증착하였고, 그 위에 증착시킨 PLZT 박막의 결정성을 x-ray diffraction(XRD)을 통해 분석하였다. 또한 TiO₂ interlayer에 의한 PLZT-TiO₂, TiO₂-Pt 박막의 계면상태를 고찰하기 위해 glow discharge spectrometer(GDS) 분석을 행하였고, PLZT의 강유전 특성을 고찰하기 위해 전기적 측정을 행하였다. TiO₂ anatase 단일 상에 증착한 PLZT의 경우 (110) 방향으로 우선 배향됨을 알 수 있었고, 12.6 μC/cm²의 잔류분극 값을 나타내었다.

주제어 : PLZT 박막, 라디오파 마그네트론 스퍼터링, TiO₂ 중간층

I. 서 론

최근 들어 Pb계 강유전체 물질에 대한 많은 관심이 집중되고 있는데, 이중 특히 PZT(lead zirconate titanate)와 PLZT(La-modified lead zirconate titanate)는 뛰어난 강유전 특성과 압전성, 초전성 등의 장점으로 많은 연구가 수행되었다 [1,2]. 이러한 강유전체를 박막으로 증착하여 비휘발성 메모리, 적외선 센서, 광전자 소자 등으로의 응용이 가능하며, 그에 따른 연구 또한 매우 활발하게 진행되고 있다. 비휘발성 메모리로서의 응용의 관점에서 볼 때, La이 첨가된 PZT 즉, PLZT는 La의 첨가량에 따라 유전특성과 강유전특성이 더 증대되는 것으로 보고된바 있다 [3-5]. 하지만 일정량 이상의 La의 첨가는 불안정한 perovskite 구조를 갖게 하며, 완화형 강유전체(ferroelectric relaxor)의 특성을 나타내게 된다 [6]. PLZT는 MPB(morphotropic phase boundary)영역에서 우수한 강유전 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며, 이에 본 실험에서는 La의 양이 8 mol%이며, 후 열처리 시 휘발되는 Pb의 양을 보상하기 위해 10 mol% Pb가 더 첨가된 PLZT (Pb_{1.1}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃를 선택하여 실험하였다 [7].

PLZT 박막을 증착함에 있어 현재 대표적으로 많이 사용되고 있는 방법으로는 rf magnetron sputtering [8],

pulse laser deposition(PLD) [9], sol-gel [10]법 등을 들 수 있으며, 그 중 특히 rf magnetron sputtering에 의한 박막 증착법의 경우 비교적 장치가 간단하며, 경제적이고, 박막의 물성 조절이 쉽고, 대 면적 증착이 용이한 장점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 rf magnetron sputtering 법을 사용하여 PLZT 박막을 증착하였다.

Sputtering을 이용한 PLZT 박막의 증착 시 증착초기에 비정질 상으로 증착이 이루어지고 후열처리 과정을 거치면서 pyrochlore 상을 거쳐 최종적으로 perovskite 상을 형성하는데, PLZT가 완전한 perovskite 구조를 갖기 위해 700°C 이상의 후 열처리온도가 필요한 것으로 보고된 바 있다 [11,12]. 하지만 이러한 고온에서의 열처리 공정은 박막의 계면간의 interdiffusion, 산소 공공, Pb의 휘발, intermetallic 화합물의 생성 등의 많은 문제를 야기하게 된다. 높은 후열처리 온도에 따른 기판과 강유전층의 이러한 문제점을 극복하고 특성을 향상시키기 위해 다양한 구조적 변화를 모색하고 [13,14], interlayer(seed layer, buffer layer)를 도입하는 방법이 최근 많이 연구되고 있다 [15-17]. 이에 본 실험에서는 TiO₂ interlayer를 도입하여 TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 PLZT 박막을 증착하고, 증착된 PLZT 박막의 결정성의 향상과 강유전층과 하부전극간의 안정한 계면상태를 도모하고, 열처리 온도를 낮추는

* [전자우편] ykson@pusan.ac.kr

것을 목표로 하여 실험하였다. 또한 interlayer TiO₂의 상변화에 따른 PLZT 박막의 특성 변화를 고찰하고 이를 다양한 분석법에 의해 분석하고자 한다.

II. 실험 방법

기판으로 자연 산화된 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 1.5 × 1.5cm² 크기로 절단하여 표면의 먼지나 불순물 등을 제거하기 위해 DI-water로 세척하고 건조한 후 금속 오염물을 제거하기 위해 RCA 세정 법으로 세정하였다. 세정된 wafer에 glue layer로 Ti를 증착 하였으며, 하부전극으로는 Pt를 사용하였다. 본 실험에서는 PLZT 박막의 결정성 향상을 위한 seed layer 및 Ti 와 Pt의 확산방지를 위한 buffer layer로써 TiO₂ interlayer를 도입하였고, TiO₂의 증착 시 기판온도와 스퍼터링 가스의 분압 비(Ar : O₂)를 달리하여 증착하여 TiO₂의 상변화를 유도하였다. PLZT 박막은 증착 시 기판온도를 300°C로 고정하고 120W power로 증착하여 650°C의 관상로에서 대기 분위기로 30분간 후 열처리 하였다. 자세한 sputtering 조건은 table 1.에 나타내었다. 증착 된 박막의 구조는 Pt/PLZT(500nm)/TiO₂(30nm)/Pt(150nm)/Ti/SiO₂/Si 구조이며, Pt/PLZT(500nm)/Pt(150nm)/Ti/SiO₂/Si (MFM) 구조의 PLZT 박막과 비교 분석 하였다. PLZT 와 TiO₂ 박막의 구조적 분석과 상 분석을 위해 x-ray diffraction(XRD) 분석을 행하였고, 증착조건에 따른 TiO₂의 상 분석을 하기위한 시편을 TiO₂(500nm)/Pt(150nm)/Ti/SiO₂/Si 구조로 따로 제작하여 분석하였다. 각 층간 계면상태를 분석하기 위해 glow discharge spectrometer(GDS) 분석을 행하였다. 또한 강유전 특성을 분석하기 위해서 상부전극 Pt를 40W의 power로 증착하여 MFM 구조의 커패시터를 만들고, 이를 Radiant사의 Precision LC를 사용하여 분석하였다. 모든 분석은 상온에서 행하였다.

Table 1. Deposition Conditions for PLZT(8/65/35)

Parameters	Conditions
Target-Substrate distance	5cm
Sputtering gas	TiO ₂ : Ar : O ₂ (Ar only ~ 7:3)
Substrate temperature	TiO ₂ : 200 ~ 600°C, PLZT : 300°C
Deposition power	Pt (80W), TiO ₂ (120W), PLZT (120W)
Thickness	Pt (150nm), TiO ₂ (30nm), PLZT (500nm)

III. 결과 및 고찰

3.1. 기판온도에 따른 TiO₂ 박막의 상변화

박막의 증착 시 기판온도는 target의 원자가 기판의 표면에 도달할 때 원자의 이동도(atomic mobility)에 중요한 영향을 끼친다. 그러므로 기판온도에 변화를 주면서 박막을 증착하는 것은 결정구조를 형성하고, 변화시키는 가장 손쉬우면서도 효과적인 방법이라 할 수 있겠다. 그림 1. 은 Ar분위기에서 기판온도의 변화에 따른 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착한 TiO₂ 박막의 XRD 분석결과이다. 300°C 이하의 기판온도에서는 TiO₂가 anatase 단일 상으로 존재함을 알 수 있다. 기판온도 500°C 부터 rutile 상이 나타나기 시작해서 두 상이 공존함을 알 수 있다. 기판온도 600°C 에서 rutile 상이 단일 상으로 존재하나 33° 부근에 나타나는 peak의 경우 높은 증착온도에 따른 미확인 peak가 관찰되었으며, 이에 기판온도를 500°C로 고정하고 Ar 과 O₂의 분압 비를 조절 하여 TiO₂ rutile 단일 상을 증착 하였다.

3.2. Ar 과 O₂의 분압 비에 따른 TiO₂ 박막의 상변화

그림 2. 는 기판온도를 500°C로 고정하고 Ar 과 O₂의 비를 조절하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착한 TiO₂ 박막의 XRD 분석결과이다. (a), (b), (c) 모든 경우에서 (100) 방향의 rutile 상으로 우선 배향된 TiO₂가 증착된 것을 알

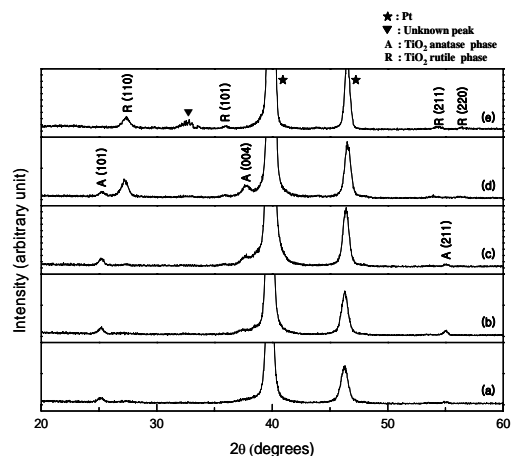


Fig. 1. The XRD patterns of TiO₂ thin films deposited at different substrate temperatures (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, and (e) 600°C.

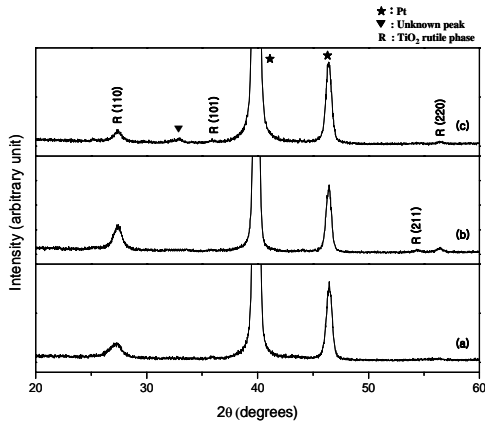


Fig. 2. The XRD patterns of TiO₂ thin films deposited at 500°C substrate temperature with different Ar and O₂ ratios (a) 9 : 1, (b) 8 : 2, (c) 7 : 3.

수 있으며, (a)의 경우 (100) 방향의 단일 상으로 존재하나 (b)에 비해 결정성이 떨어지고, (b)의 경우에는 미세한 (211), (220) 방향으로의 성장도 관측되나 (110) 방향으로 우선 배향된 TiO₂ rutile 상이 생성됨을 알 수 있다. (c)의 경우 과다하게 첨가된 O₂의 영향으로 인한 TiO₂의 결정성의 감소와 33° 부근에 미확인 peak가 관측된다. 이에 TiO₂ rutile 상의 증착조건을 기판온도 500°C로 고정하고 Ar : O₂의 비율을 8 : 2로 하여 TiO₂ rutile 단일 상을 증착하였다.

3.3. TiO₂ interlayer 위에 증착 된 PLZT

그림 3. 은 기판온도를 300°C로 고정하고 하부전극 Pt 위에 증착한 PLZT와 각기 다른 상의 TiO₂ interlayer 위에 증착한 PLZT 박막을 관상로에서 대기분위기로 650°C, 30분간 열처리한 PLZT 박막의 XRD 분석결과이다. 각각의 PLZT 박막 모두 완벽한 perovskite 구조를 갖고 성장하였음을 알 수 있다. 하지만 Pt 위에 증착된 PLZT의 경우 TiO₂ 위에 증착된 PLZT 보다 결정성이 떨어짐을 알 수 있는데, 이는 TiO₂가 삽입된 PLZT 박막의 경우 TiO₂가 PLZT의 결정성 향상에 도움을 주는 seed layer로서의 기능을 수행하고 있기 때문인 것으로 사료된다. 반면에 TiO₂ anatase 상 위에 증착한 PLZT와 rutile 상 위에 증착한 PLZT는 배향성이 다를 수 있다. 일반적인 박막공정

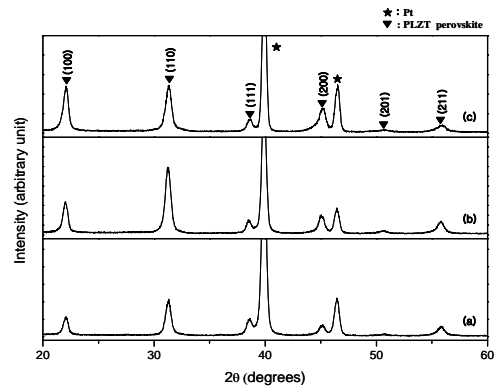


Fig. 3. The XRD patterns of PLZT thin films deposited on TiO₂ interlayer at 300°C substrate temperature and annealed at 650°C for 30min (a) PLZT/Pt, (b) PLZT/TiO₂(anatase)/Pt, (c) PLZT/TiO₂(rutile)/Pt.

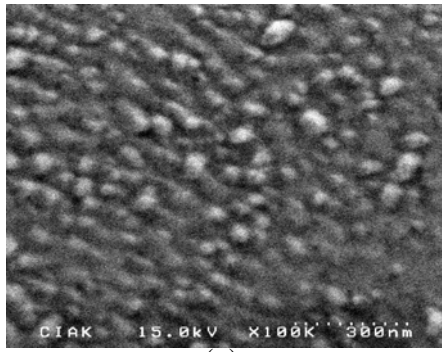
에서 상부 유전체의 결정성 및 배향성은 기판에 의한 영향을 받게 되는데, TiO₂ anatase 상과 rutile 상의 구조 및 grain size의 차이에 의한 결과로 판단된다.

3.4. PLZT 박막의 SEM 분석

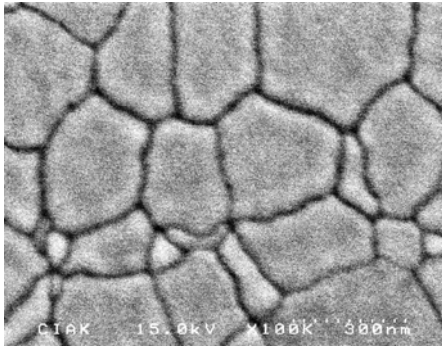
그림 4. 는 PLZT 박막의 미세구조를 나타내는 표면 사진이다. Pt 위에 증착된 PLZT는 결정립의 생성이 완전하지 않고 결정화가 치밀하지 못한 반면, TiO₂ 위에 증착된 PLZT의 경우 650°C에서 완전한 결정화가 일어나고, 치밀하면서 큰 결정립을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 TiO₂가 PLZT 증착 시 seed layer로 작용하여 PLZT의 핵생성 자리를 제공하고 결정화되는 활성화 에너지를 낮추는데 기여한 것으로 판단되며, 또한 XRD 분석결과와도 일치하는 것임을 알 수 있다.

3.5. TiO₂ interlayer가 삽입된 PLZT 박막의 계면상태

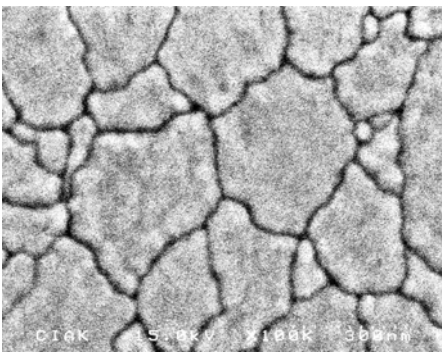
그림 5.는 박막의 각 층(PLZT-TiO₂, TiO₂-Pt) 사이의 계면상태를 관찰하기 위해 측정된 GDS depth profile이며, 박막의 에칭 깊이에 따른 구성성분의 intensity를 나타낸다. 하부전극 Pt위에 증착한 PLZT의 경우 Pt 및 Ti의 강유전층으로의 확산이 관찰됨을 볼 수 있고, 반대방향으로, 강유전층에서 하부전극 쪽으로의 Pb의 확산 역시 관찰됨



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. The SEM micrographs of PLZT thin films annealed at 650°C for 30min (a) PLZT/Pt, (b) PLZT/TiO₂(anatase)/Pt, (c) PLZT/TiO₂(rutile)/Pt.

다. 반면에, TiO₂ interlayer 위에 증착한 PLZT의 경우 Pt 및 Ti가 PLZT 강유전층으로 확산 되는 것을 효과적으로 막아주고, Pb의 하부전극으로의 확산 또한 막아주어 각기 다른 층간의 계면이 비교적 명확한 것을 알 수 있다. 이것은 TiO₂ interlayer가 강유전층 PLZT와 하부전극 Pt 계면사에서 상호확산을 방지하는 buffer layer로써의 기능을 수행하고 있음을 알 수 있게 해준다. 특히 TiO₂ rutile상에

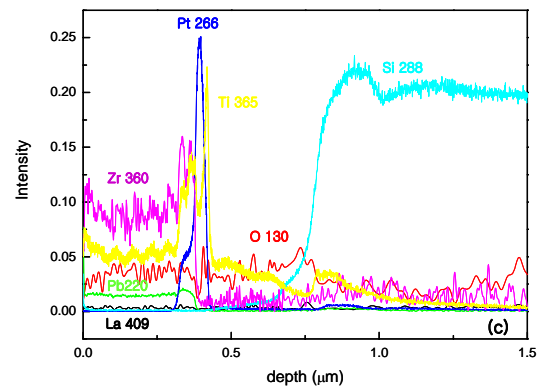
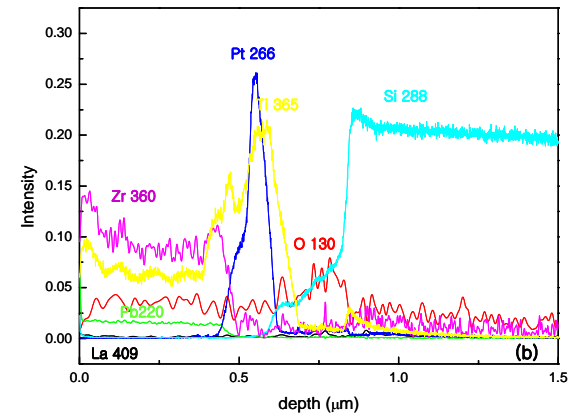
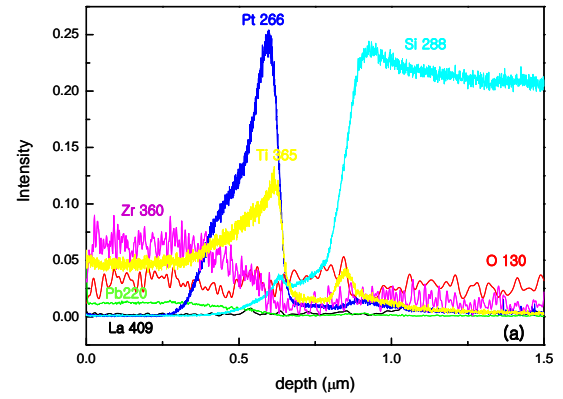


Fig. 5. GDS depth profiles of PLZT thin films deposited on TiO₂ interlayer at 300°C substrate temperature and annealed at 650°C for 30min (a) PLZT/Pt, (b) PLZT/TiO₂(anatase)/Pt, (c) PLZT/TiO₂(rutile)/Pt.

증착된 PLZT의 경우 계면간의 구분이 매우 명확하게 구분되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 TiO₂의 anatase 상과 rutile 상을 비교하였을 때, rutile 상이 고온 안정상이기 때문인 것으로 판단되며, 그로인한 강유전체 층과 하부전극 층의 상호확산이 더 적은 것으로 판단된다. 강유전체 박막 증착 시 안정한 계면상태는 강유전 특성의 발현에 긍정적인 효과로 작용하는 것으로 알려져 있으며 [15], TiO₂ interlayer의 도입으로 인한 각 계면 간 상호확산을 효율적으로 방지 하였다.

3.6. PLZT 박막의 전기적 특성

그림 6.은 하부전극 Pt 위에 증착한 PLZT와 각기 다른 상의 TiO₂ interlayer위에 증착한 PLZT의 P-E 이력곡선이다. TiO₂ anatase상에 증착한 PLZT의 잔류분극(Pr) 값이 12.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 가장 우수한 것을 알 수 있다. 이것은 TiO₂ anatase interlayer가 초기 PLZT의 증착 시 PLZT의 핵생성을 용이하게 해주고, (110) 방향으로의 우선 배향성을 증대시켜 주는 seed layer의 역할과, PLZT의 후열처리 과정에서 각 계면간의 상호확산을 효과적으로 막아주는 buffer layer의 기능을 효과적으로 수행하였기 때문으로 사료된다. 반면에 TiO₂ rutile interlayer에 증착된 PLZT 박막의 상대적으로 낮은 잔류분극 값의 결과는 TiO₂ rutile 상의 구조 및 grain size의 차이에 의한 PLZT의 배향성의 차이 및 결정화 정도에 의한 결과로 사료되며, 7.47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극(Pr) 값을 갖는다.

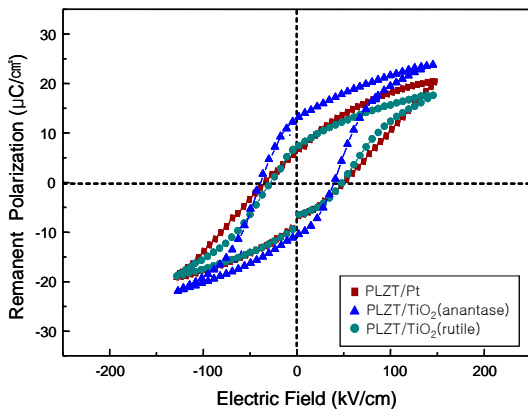


Fig. 6. Polarization vs. electric field hysteresis loops of PLZT thin films deposited at 300°C substrate temperature and annealed at 650°C for 30min.

IV. 결 론

본 연구에서는 PLZT를 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판과 TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 R.F. magnetron sputtering 방법을 이용해 증착하고, 증착된 PLZT 박막의 미세구조와 전기적 특성을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. x-ray diffraction (XRD) 분석결과 하부전극 Pt와 강유전체 PLZT 사이에 TiO₂ interlayer를 삽입함에 따라 PLZT 박막의 결정성 및 배향성의 변화를 확인할 수 있었다. TiO₂ interlayer가 삽입된 PLZT 박막의 경우 650°C에서 완전한 perovskite 구조를 갖는 것을 알 수 있고, PLZT의 결정성 또한 향상됨을 관찰 하였다. 이는 TiO₂ interlayer가 PLZT의 초기 증착 시 PLZT의 핵생성 자리를 제공하며, 결정성을 촉진하는 seed layer의 기능을 수행하기 때문인 것으로 판단된다. TiO₂ interlayer의 상변화에 따른 PLZT 박막의 배향성의 차이는 TiO₂의 anatase 상과 rutile 상의 구조 및 grain size의 차이에 의한 결과로 판단되며, TiO₂ anatase interlayer에 증착된 PLZT의 경우 (110)방향으로 우선 배향됨을 알 수 있다. PLZT와 TiO₂, Pt 층간의 계면상태를 고찰하기위해 glow discharge spectrometer (GDS) 분석을 행하였고, 분석결과 TiO₂ interlayer가 하부전극 Pt 및 Ti의 PLZT로의 확산 및 Pb의 하부전극 Pt로의 확산을 효과적으로 막아주는 buffer layer의 기능을 하고 있음을 알 수 있었다. 확산에 의한 다른 원소의 유입은 PLZT의 perovskite 구조의 형성을 저해하며, 강유전 특성을 떨어뜨리는 주요한 요인이 되는데, 본 실험에서는 TiO₂ interlayer 도입함으로써 계면상호간의 확산을 효율적으로 제어할 수 있었다. 전기적인 특성 분석 결과 TiO₂ anatase interlayer에 증착된 PLZT박막의 잔류분극이 12.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 TiO₂ anatase interlayer가 PLZT 박막의 seed layer로써의 기능과, 계면간의 buffer layer로써의 기능을 동시에 만족한 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] G.H. Haertling, and C.E. Land, j. Amer Ceram. Soc. **54**, 1-11 (1971).
- [2] C.H. Jeon, C.S. Kim, K.B. Han, H.S. Jhon, and S.Y.

- Lee, Mater. Sci. Eng. B **109**, 141 (2004).
- [3] D. H. Chang, and Y. S. Yoon, J. Korean Phys. Soc. **38**, 277 (2001).
- [4] J. W. Hyun and G. b. Lim, J. Korean Phys. Soc. **42**, 139 (2003).
- [5] S. H. Hwang and H. J. Chang, J. Korean Phys. Soc. **41**, 139 (2002).
- [6] Xunhu Dai, A. DiGiovanni, and Dwight Viehland, J. Appl. Phys. **74**, 5 (1993).
- [7] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, J. Mat. Res. **17**, 2652 (2002).
- [8] G. Leclerc, B. Domenge`s, G. Poullain, and R. Bouregba, Applied Surface Science **253**, 1143-1149 (2006).
- [9] M. Gaidi, A. Amassian, M. Chaker, M. Kulishov, and L. Martinu, Applied Surface Science **226**, 347 - 354 (2004).
- [10] K. Bouayad, S. Sayouri, T. Lamcharfi, M. Ezzejari, D. Mezzane, L. Hajji, A. El Ghazouali, M. Filali, P. Dieudonn`e, and M. Rhouta, Physica A **358**, 175 - 183 (2005).
- [11] Reji Thomas, Shoichi Mochizuki, Toshiyuki Mihara, and Tadashi Ishida, Thin Solid Films. **443**, 14 - 22 (2003).
- [12] B. Tunaboylu, C.S. Ozkan, A. Ata, K. Ring, and S. Esener, Materials Science in Semiconductor Processing **5**, 199 - 206 (2003).
- [13] Jae-Yeol Hwang, Se-Young Jeong, and Chae-Ryong Cho, Journal of Korean Physical Society, **42**, 1093-1096 (2003).
- [14] He Linxiang, Yu Jun, Yang Weiming, Li Jia, Yang Bin, and Wang Yunbo, Solid State Communications **142**, 472 - 476 (2007).
- [15] Chen Zhu, Yang Chentao, Li Bo, and Yang Bangchao, Materials Letters **60**, 1559 - 1564 (2006).
- [16] E. Hong, R. Smith, S.V. Krishnaswamy, C.B. Freidhoff, and S. Trolier-McKinstry, Thin Solid Films **510 213** (2006).
- [17] V. Reymond, D. Michau, S. Payan, and M. Mglione, Ceramics International **30**, 1085 - 1087 (2004).

The effects of TiO₂ interlayer phase transition on structural and electrical properties of PLZT Thin Films

Chul-Su Lee, Ji-eon Yoon, Dong-Hyun Hwang, Won-Hyo Cha and Young-Gook Sona

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

(Received September 12 2007)

(Pb_{1.1},La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ thin films on the Pt/Ti/SiO₂/Si, TiO₂(interlayer)/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate were fabricated by the R.F. magnetron-sputtering method and considered their characteristics depending on TiO₂ interlayer. Changing the deposition conditions of TiO₂ interlayer, we obtained TiO₂ anatase single phase and rutile single phase. PLZT was deposited on these substrates and analyzed by x-ray diffraction(XRD) for there crystallinity and orientation. To investigate PLZT-TiO₂, TiO₂-Pt interface, glow discharge spectrometer(GDS) analysis was carried out and we performed electrical measurements for dielectric properties of PLZT thin films. The PLZT thin film on TiO₂ anatase interlayer was found to have (110)-preferred orientation and 12.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ remaining polarization value.

KeyWords : PLZT, RF magnetron sputtering, TiO₂ interlayer

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