

ITO 기판에 제작된 PLZT 박막의 후열처리 온도에 따른 전기적 특성평가

차원효 · 윤지언 · 황동현 · 이철수 · 이인석 · 손영국*

부산대학교 공과대학 재료공학부, 부산 609-735

(2007년 10월 12일 받음)

R.F 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 Indium tin oxide(ITO)가 증착된 유리기판 위에 PLZT ($Pb_{1-x}La_{0.08}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$) 박막을 제작하였다. 기판온도를 500°C로 고정하여 증착한 후 급속열처리 방법으로 다양한 온도 (550-750°C)에서 후열처리 하였다. 후열처리온도의 변화에 따른 PLZT 박막의 결정학적 특성을 X선 회절법을 통하여 분석하였고 원자간력 현미경을 이용하여 박막의 표면 상태를 관찰하였다. 또한 precision material analyzer 을 이용하여 분극이력곡선과 피로특성을 측정하였다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 잔류분극 값(Pr)은 $10.6 \mu C/cm^2$ 에서 $31.4 \mu C/cm^2$ 로 증가하였으며 항전계(Ec)는 79.9 kV/cm 에서 60.9 kV/cm로 감소하는 경향을 보였다. 또한 피로특성의 경우 1MHz 주파수에서 $\pm 5V$ 의 square wave를 인가하여 측정 한 결과 700°C에서 후열처리한 시편의 경우 10^9 회 이상의 분극반전을 거듭하였을 때 분극값이 15% 감소하는 결과를 나타내었다.

주제어 : ITO가 증착된 유리기판, PLZT 박막, R.F 마그네트론 스퍼터링법, 후열처리

I. 서 론

반도체소자 제조기술의 급격한 발달과 함께 전자회로 및 부품에 대한 미세화, 고집적화 및 고속화에 대한 요구가 증대되고 있다. 시대적 기술 환경의 변화에 따라 전자 부품에 있어서도 보다 우수한 전기적, 구조적 특성을 갖는 박막소자에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다[1]. 강유전체를 유전물질로 사용한 비휘발성 메모리는 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 강유전 박막이 비휘발성 메모리에 응용되려면 큰 잔류분극, 낮은 항전계, 낮은 누설전류 및 우수한 피로 특성을 지니고 있어야 하고 이러한 강유전체 물질로 PZT, SBT, BLT 등이 연구되어 왔다[2]. 이 중 PZT 박막은 큰 잔류분극 값을 갖고 있으며, 큐리 온도가 일반적인 동작온도에 비하여 충분히 높은 특성을 가지고 있어 비휘발성 메모리의 유전물질로서 각광을 받고 있다[3]. 그러나 PZT 박막은 금속전극 위에 증착될 경우, 피로와 retention 특성 등 비휘발성 메모리의 신뢰성에 연관된 문제가 있어 메모리에 실제 적용하는데 커다란 장애가 되고 있다. 이를 개선하기 위하여 산화물전극을 사용하여 산소공공의 축적을 막고 피로특성을 개선하려

는 노력[4-10]과 La이 도핑된 PLZT 박막을 비휘발성 메모리에 응용하려는 연구가 진행되고 있다[11]. Pb를 기반으로 하는 강유전체 물질 중 PLZT는 Zr/Ti 몰 비와 La 치환 량에 따라 다양한 결정구조 및 1차 2차 전기광학 특성을 가지고 있으며 큰 자발분극, 가시광선 및 적외선 영역에서의 높은 투과율로 인하여 메모리용 커패시터, IR센서, 전기광학 소자등 의 다양한 분야로의 응용이 가능하다[12]. 또한 ITO 가 코팅된 유리기판 위에 증착시킨 PLZT 박막의 경우에 큰 유전상수와 전광효과가 나타나고 있다고 보고되고 있다[13-14].

PLZT 박막을 증착시 대표적인 방법으로는 Pulse laser deposition[15], R.F 마그네트론 스퍼터링 법[16], 졸-겔 [17] 법 등을 들 수 있으며, 그 중 R.F 마그네트론 스퍼터링 법에 의한 박막의 경우 비교적 장치가 간단하고 경제적이며, 박막의 물성 조절이 쉽고, 대면적 증착이 용이한 장점을 갖고 있다.

본 논문에서는 PLZT 8/65/35 조성을 선택하여 R.F 마그네트론 스퍼터링 법으로 ITO 증착된 유리기판 위에 PLZT 박막을 형성하고 급속열처리법(rapid thermal annealing)으로 후열처리 하여 열처리 조건에 따른 결정화 특성 및 미세구조 특성을 분석하고 피로특성 및 강유전성

* [전자우편] ykson@pusan.ac.kr

을 분석하고자 한다.

II. 실험 방법

본 실험에서 PLZT 박막을 제조하기 위한 기판으로 ITO가 증착되어 있는 유리 기판을 1.5cm×1.5cm의 크기로 절단하여 실험하였다. 유리 기판 표면위의 유기물 및 불순물을 제거하기 위하여 아세톤 및 에탄올에 20분간 초음파 세척하였고 챔버내에 직경 2인치, 두께 1/4인치인 $Pb_{1.1}La_{0.08}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ 조성의 PLZT 타겟을 장입시키고 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 20분 동안 예비 스퍼터링을 수행하였다. 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 ITO 기판위에 R.F 마그네트론 스퍼터링 방법으로 PLZT 박막을 350nm 두께로 증착하였다. 이 때 아르곤과 산소의 분압비를 9:1로, R.F. power는 120W 로 고정하고 500°C의 기판온도를 가하면서 증착하였다. 350nm 두께의 박막을 형성 한 후 대기분위기에서 급속열처리법 (rapid thermal annealing: RTA, Sinku Riko, TER-2000RH) 으로 다양한 온도(550~750°C)에서 2분간 열처리하였다. 열원으로는 할로겐램프를 이용하였고 thermal couple을 ITO 기판에 접촉시켜 온도를 측정하였다. 전기적 특성을 평가하기 위하여 직경 200 μ m의 새도우 마스크를 이용하여 dot 형태로 Pt 를 증착하였고 전기적 단락 방지를 위하여 급속 열처리 방법으로 500°C에서 2분간 후열처리 하였다.

후열처리 온도에 따른 박막의 결정성을 분석하기 위하여 X-선 회절 (X-ray diffraction: XRD, Rigaku, D/MAX 2200) 측정을 수행하였으며, 원자간력 현미경 (atomic force microscope: AFM, Digital Instruments, Multi-ModeTM SPM) 으로 박막의 미세 표면 상태를 3차원 형상으로 관측하였다. 또한 Ferroelectric Tester (Radiant Technologies, precision LC)를 이용하여 후열처리 온도에 따른 이력곡선과 피로특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ITO 기판위에 증착한 PLZT 박막을 다양한 온도에서 급속열처리 방법으로 후열처리 했을 경우의 X 선 회절 분석 결과이다. XRD 분석 결과에 의하면 열처리 온도가 증가할수록 (100), (110), (111), (210), (211) 회절 피크가 증가하다가 750°C 온도에서는 감소한 결과를 볼 수 있

다. 550°C에서 후열처리 한 박막의 경우 페로브스카이트 상과 파이로클로로상이 혼재되어 있는 것을 볼 수 있는데 이는 550°C의 후열처리 온도가 박막의 결정화에 필요한 에너지를 충분히 공급하지 못하기 때문이며 더 높은 온도에서 후열처리 한 경우에는 페로브스카이트 상으로 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. PLZT 박막이 다른 결정학적 방향보다 (110) 배향성을 가지고 성장된 것을 관찰할 수 있는데 이는 하부전극인 ITO 기판의 영향 때문이며 (111) 방향으로 성장한 ITO 박막은 PLZT (110) 방향의 성장을 돕는다고 알려져 있다 [18]. 또한 750°C의 경우에 페로브스카이트 피크가 오히려 감소함을 알 수 있는데 이는 높은 결정화 온도로 인하여 Pb 의 휘발이 일어나면서 Pb 부족상인 파이로클로로상이 증가하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 후열처리 온도 변화에 따른 PLZT 박막의 경우에 표면 조직의 AFM 관찰 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a), (b) 의 경우 관찰을 용이하게 하기 위하여 y축 스케일 바를 50nm 로 고정하였고, Fig. 2 (c), (d), (e) 의 경우에는 20nm 로 고정하였다. 열처리 온도가 550°C에서 700°C로 증가함에 따라 입자들이 점차 고르게 성장하고 분포하여 치밀한 박막이 형성됨을 알 수 있다. 또한 550°C로 후열처리 한 박막의 경우에 RMS 표면 거칠기의 값은 7.48 nm 이었고, 후열처리 온도가 각각 600, 650, 700, 750°C로 증가함에 따라 표면 거칠기의 값은 3.38 nm, 2.59 nm, 1.66 nm, 3.86 nm로 측정되었다. 열처리 온도가 증가함에

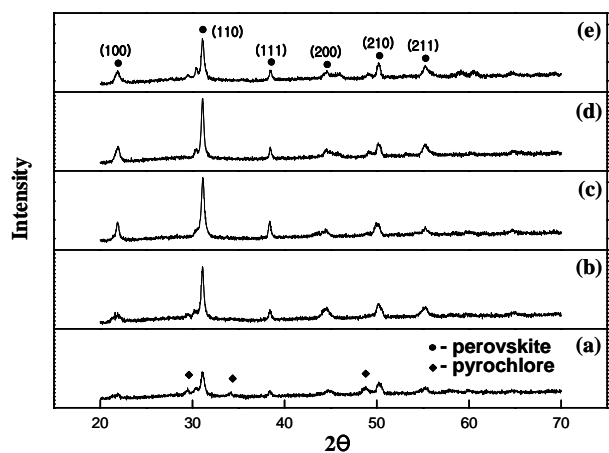


Fig. 1 XRD patterns of PLZT thin films post-annealed at various temperatures for 2min.

(a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 700°C (e) 750°C

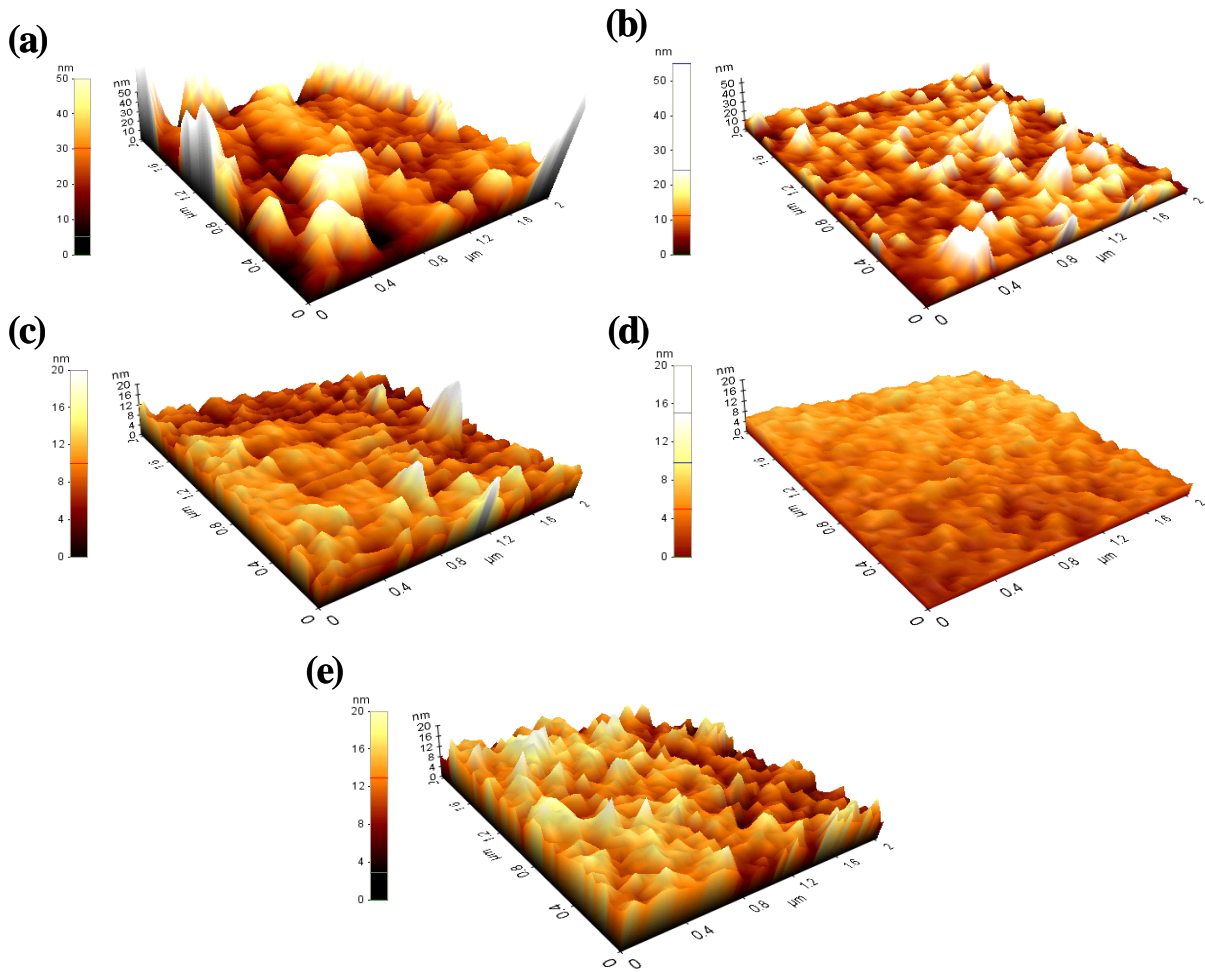


Fig. 2 AFM surface images of PLZT thin films post-annealed at various temperatures

(a) 550°C (b) 600°C (c) 650°C (d) 700°C (e) 750°C

따라 표면 거칠기는 감소하는 경향을 보였고 700°C 온도에서 열처리 한 경우에 1.66nm 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 그러나 열처리 온도가 750°C로 증가하면서 표면 거칠기는 다시 나빠짐을 확인할 수 있는데 이는 750°C의 높은 후열처리 온도로 인하여 Pb 입자의 휘발이 발생하여 표면상

태가 열악해지고 표면 거칠기도 증가하는 것으로 생각된다.

Table 1 과 Fig. 3은 박막의 후열처리 온도에 따른 구성원자들의 평균 intensity 및 박막의 계면 상태 및 확산정도를 관찰하기 위해 측정된 GDS depth profile 이다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 PLZT 의 각 구성원소가 ITO 기

Table 1. Intensity of component atoms in PLZT thin films annealed at various temperatures

Temperature	Intensity			
	Pb	La	Zr	Ti
600°C	0.00777	0.00338	0.01762	0.05650
650°C	0.00711	0.00312	0.01793	0.05103
700°C	0.00647	0.00225	0.01545	0.04520
750°C	0.00553	0.00234	0.01446	0.04615

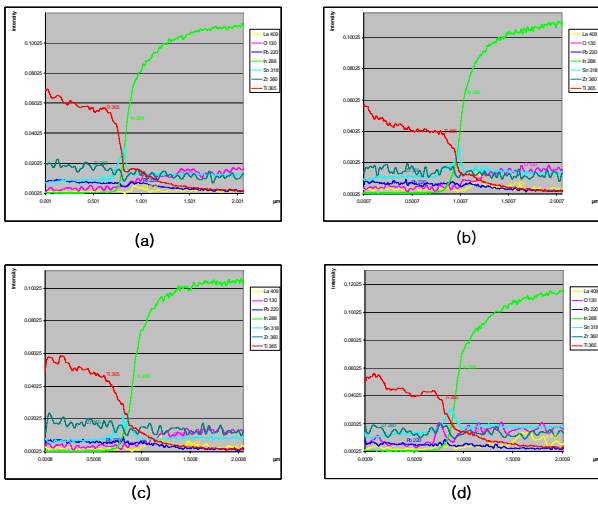


Fig. 3 GDS depth profiles of PLZT thin films post-annealed at various temperatures

(a) 600°C (b) 650°C (c) 700°C (d) 750°C

관쪽으로 확산하여 들어간 것을 알 수 있다. 온도가 증가할수록 확산이 활발하게 일어난 것을 알 수 있으며 750°C의 높은 후열처리 온도에서 Pb 원자의 intensity 값이 비교적 낮게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 앞서 실험결과인 XRD 피크의 감소와 표면 거칠기의 증가의 현상을 GDS 분석결과로 확인할 수 있었으며, 이는 높은 후열처리 온도에 의한 원자의 확산이 PLZT 박막의 결정성 파괴와 Pb 휘발에 의한 피로클로로상의 증가에 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 4(a)와 (b)는 다양한 후열처리 온도에 따른 PLZT 박막의 분극곡선과 후열처리 온도에 따른 항전계(E_c)와 잔류분극(P_r)을 각각 나타낸 것이다. 600°C로 후열처리 한 박막의 경우에 항전계(E_c) 값과 잔류분극(P_r) 값은 79.9 kV/cm, 10.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 700°C의 경우 항전계(E_c) 값과 잔류분극(P_r) 값은 60.9 kV/cm, 31.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 가장 우수한 분극특성을 보이고 있다. 후열처리 온도가 증가할수록 항전계 값은 작아지고 잔류분극 값은 증가하는 경향을 볼 수 있는데 이는 후열처리 온도가 증가하면서 페로브스카이트 상으로 상전이가 일어나고 도메인 스위칭에 가담하는 영역이 넓어졌기 때문이라고 생각된다. 750°C의 온도에서 후열처리 한 박막의 경우에 있어서 분극값이 감소하게 되는 것을 볼 수 있는데 이는 X선 회절분석 결과에서 PLZT (110) 강도 피크가 750°C에서 감소하는 것과 같은 맥락에서 생각할 수 있다.

Fig. 5는 후열처리한 8/65/35 조성의 PLZT 박막의 피로특성을 나타낸 것이다. 1MHz, 5V pulse를 4×10^9 횟수 동안 반복하면서 측정하였다. 이로부터 얻어진 피로특성에서 switched 분극과 non-switched 분극의 차($P^* - P^\wedge$)는 2Pr 값이 되고 이는 sensing margin 이라 하여 비휘발성 메모리소자에서 중요한 파라미터가 된다. 700°C로 후열처리 한 박막의 경우 10^9 이상의 cycle을 반복하여도 초기 분극값보다 15% 정도 감소하는 가장 좋은 피로 특성을 보였으며 750°C에서 후열처리 한 박막의 경우에 초기 분극값의 40%이상 감소하는 피로특성을 보이고 있으며, 이는 원자 확산으로 인한 결정성 파괴와 Pb 휘발의 결과인 것으로 생각된다.

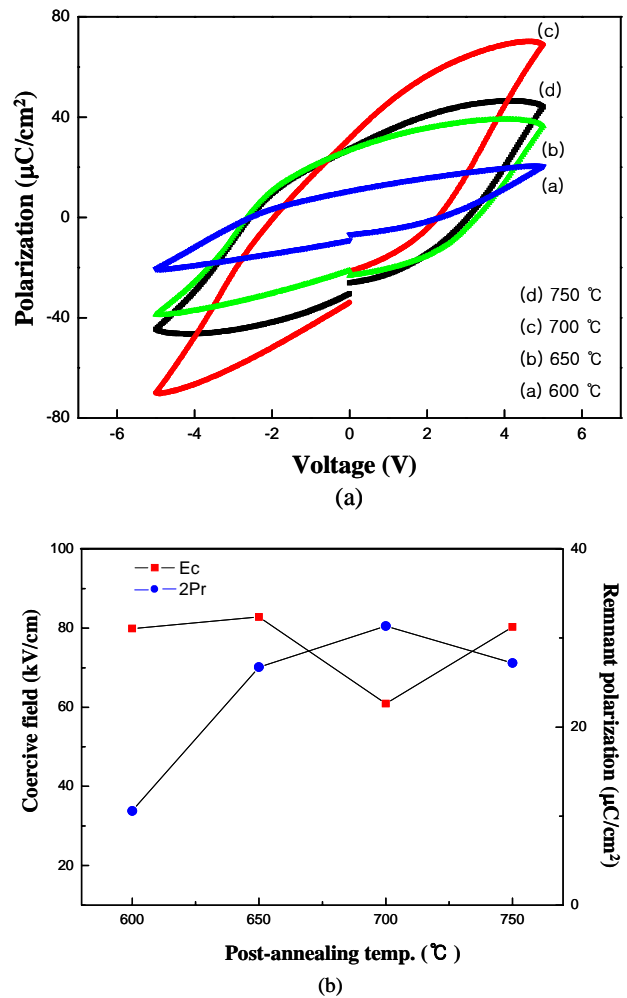


Fig. 4 (a) Hysteresis curves of PLZT thin films post-annealed at various temperatures. (b) Variations of coercive field and remnant polarization of PLZT thin films with various post-annealing temperature.

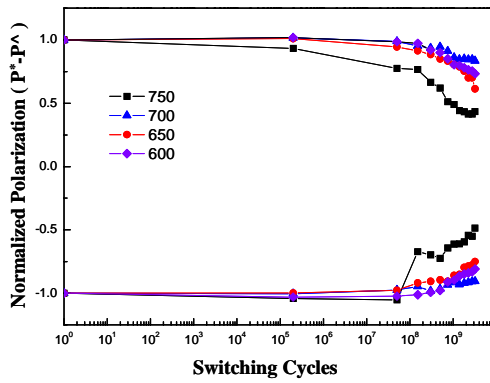


Fig. 5 Fatigue degradation of PLZT thin films post-annealed at various temperatures measured at 1MHz, $\pm 5V$.

5. 결론

본 연구에서는 8/65/35 조성의 PLZT 타겟을 이용하여 스퍼터링법으로 ITO 유리기판 위에 PLZT 박막을 제조하였다. 박막 증착 후 급속열처리법으로 후열처리 온도(550~750°C)를 변화시켜가며 PLZT 박막의 결정화 및 미세구조를 분석하였고 이력곡선, 피로특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. XRD 분석결과 후열처리 온도가 증가함에 따라 입자들이 점차 고르게 성장하고 분포하여 치밀한 박막이 형성되었고 페로브스카이트 상으로 상전이 하였으나 750°C 후열처리 한 박막의 경우 파이로클로로상이 존재하였다. 이는 높은 후열처리 온도로 구성 원자들 간의 확산에 의한 결정성 파괴 및 Pb 휘발이 주요인으로 생각된다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 항전계값은 감소하고 잔류분극 값은 증가하는 경향을 보이고 700°C에서의 항전계는 60.9 kV/cm와 잔류분극 값은 31.4 $\mu C/cm^2$ 값으로 비교적 높은 값을 나타내었다. 또한 ITO 기판을 사용했을 경우 피로특성을 보이며 700°C 온도에서 후열처리 한 박막의 경우 4×10^9 cycle 이상의 분극반전을 거듭하였을 때 초기 분극값보다 15% 정도 감소하는 가장 좋은 피로 특성을 보였다.

참고문헌

[1] Bulletin of the Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineering **13**, 33 (2000).

[2] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
 [3] R. Ramesh, J. Lee, T. Sands, V.G. Keramidas, O. Auciello, Appl. Phys. Lett. **64**, 2511 (1994).
 [4] M. Dawber, J.F. Scott, Appl. Phys. Lett. **76**, 1060 (2000).
 [5] W.S. Kim, J.W. Kim, H.H. Park, H.N. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 7097 (2000).
 [6] K.B. Lee, B.R. Rhee, C.K. Lee, Appl. Phys. Lett. **79**, 821 (2001).
 [7] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, H. Takasu, Appl. Phys. Lett. **65**, 1522 (1994).
 [8] G.J. Norga, L. Fe', D.J. Wouters, H.E. Maes, Appl. Phys. Lett. **76**, 1318 (2000).
 [9] G.S. Wang, X.J. Meng, J.L. Sun, Z.Q. Lai, J. Yu, S.L. Guo, J.G. Cheng, J. Tang, J.H. Chu, Appl. Phys. Lett. **79**, 3476 (2001).
 [10] M.S. Chen, T.B. Wu, J.M. Wu, Appl. Phys. Lett. **68**, 1430 (1996).
 [11] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).
 [12] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **54**(6), 303 (1971).
 [13] C.V.R. Vasant Kumar, M. Sayer, R. Pascual, D.T. Amm, Z. Wu, D.M. Swanston, Appl. Phys. Lett. **58**, 1161 (1991).
 [14] H.-W. Choi, Y.S. Park, J. Dougherty, N.W. Jang, Ch.-Y. Park, J. Mater. Sci. **35**, 1475 (2000).
 [15] M. Gaidi, A. Amassian, M. Chaker, M. Kulishov, and L. Martinu, Applied Surface Science **226**, 347 (2004).
 [16] G. Leclerc, B. Domenge's, G. Poullain, and R. Bouregba, Applied Surface Science **253**, 1143 (2006).
 [17] 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).
 [18] V. Fuflyigin, A. Osinsky, F. Wang, P. Vakhutinsky, and P. Norris, Appl. Phys. Lett. **76**, 1612 (2000).

The electrical properties of PLZT thin films on ITO coated glass with various post-annealing temperature

Won-Hyo Cha, Ji-Eon Youn, Dong-Hyun Hwang, Chul-Su Lee,
In-Seok Lee and Young-Guk Sona

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

(Received October 12 2007)

Lanthanum modified lead zirconate titanate ($\text{Pb}_{1.1}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$) thin films were fabricated on indium doped tin oxide (ITO)-coated glass substrate by R.F magnetron sputtering method. The thin films were deposited at 500°C and post-annealed with various temperature (550-750°C) by rapid thermal annealing technique. The structure and morphology of the films were characterized with X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) respectively. The hysteresis loops and fatigue properties of thin films were measured by precision material analyzer. As the annealing temperature was increased, the remnant polarization value was increased from 10.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ to 31.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and coercive field was reduced from 79.9 kV/cm to 60.9 kV/cm. As a result of polarization endurance analysis, the remnant polarization of PLZT thin films annealed at 700°C was decreased 15% after 10^9 switching cycles using 1MHz square wave form at $\pm 5\text{V}$.

Keywords : ITO-coated glass, PLZT thin film, R.F magnetron sputtering method, post-annealing

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