

저온동시소성세라믹 기판 위에 제작된 PZT 박막의 증착조건이 박막의 구조적 특성에 미치는 영향

이경천¹, 황현석², 이태용¹, 허원영¹, 송준태^{1,a}

¹ 성균관대학교 정보통신공학부

² 서울대학교 전기공학과

Effects of Sputtering Condition on Structural Properties of PZT Thin Films on LTCC Substrate by RF Magnetron Sputtering

Kyung-Chun Lee¹, Hyun-Suk Hwang², Tae-Yong Lee¹,
Won-Young Hur¹, and Joon-Tae Song^{1,a}

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

² Department of Electrical Engineering, Seoul University, Seoul 131-702, Korea

(Received March 4, 2011; Revised April 4, 2011; Accepted April 5, 2011)

Abstract: Recently, low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology is widely used in sensors, actuators and microsystems fields because of its very good electrical and mechanical properties, high reliability and stability as well as possibility of making 3D micro structures. In this study, we investigated the effects of sputtering gas ratio and annealing temperature on the crystal structure of Pb(ZrTi)O₃ (PZT) thin films deposited on LTCC substrate. The LTCC substrate with thickness of 400 μm were fabricated by laminating 4 green tapes which consist of alumina and glass particle in an organic binder. The PZT thin films were deposited on Pt / Ti / LTCC substrates by RF magnetron sputtering method. The results showed that the crystallization of the films were enhanced as increasing O₂ mixing ratio. At about 25% O₂ mixing ratio, was well crystallized in the perovskite structure. PZT thin films was annealed at various temperatures. When the annealing temperature is lower, the PZT thin films become a phyrochlore phase. However, when the annealing temperature is higher than 600°C, the PZT thin films become a perovskite phase. At the annealing temperature of 700°C, perovskite PZT thin films with good quality structure was obtained.

Keywords: LTCC, Pb(ZrTi)O₃, RF magnetron sputtering, Annealing

1. 서 론

페로브스카이트 구조의 PZT는 뛰어난 강유전특성과 높은 전기 기계적 결합계수, 열적 안정성 등으로 널리 사용되는 압전물질이다. PZT는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸어 주는 압전 정효과와 전기적 에너지를 기계적 에너지로 바꾸어 주는 압전 역효과를 이용하여 각종센서와 액추에이터, 트랜스듀서 등 다방면으로 사용되고 있다 [1]. 또한 초소형, 고성능화를 충족시킬 수 있는 최첨단 미세가공 기술인 MEMS 기술과 함께 마이크로 크기의 제작이 가능해지고 있

를 전기적 에너지로 바꾸어 주는 압전 정효과와 전기적 에너지를 기계적 에너지로 바꾸어 주는 압전 역효과를 이용하여 각종센서와 액추에이터, 트랜스듀서 등 다방면으로 사용되고 있다 [1]. 또한 초소형, 고성능화를 충족시킬 수 있는 최첨단 미세가공 기술인 MEMS 기술과 함께 마이크로 크기의 제작이 가능해지고 있

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

으며, 최근에는 LTCC 기술을 이용한 센서 및 액추에이터를 제작하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [2,3]. 대부분의 압력 센서들은 MEMS 공정에 의해 제작된 실리콘을 기반으로 제작된다. 하지만 MEMS 공정을 이용한 실리콘 기반의 3차원 미세구조물 제작은 식각 과정 등을 거쳐야 하기 때문에 만들기 어렵고 복잡한 단점을 가지고 있다. LTCC 기술은 전자부품의 소형화 추세에 대응하여 개발되어온 적층 세라믹 기술로서 2차원 평면상에 제작되어온 소자를 다층의 세라믹 층을 적층하여 3차원으로 제작함으로써 부품의 소형화 및 다기능화를 구현할 수 있으며, 재료적으로 우수한 전기적, 기계적 특성을 가진다. 제조공정에서도 생산성, 가공의 용이성 등 많은 장점을 가지며, 특히 3차원 미세구조물의 제작이 용이하고 수동 소자와의 임베디드가 가능하여 3차원 구조물 형태를 가지는 센서 및 액추에이터를 제작하기에는 최적의 기술이라 할 수 있다 [4,5]. 그러나 아직까지 LTCC를 기판으로 사용하여 PZT 박막을 이용한 어플리케이션에 대한 연구사례는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 PZT 박막의 기판 재료로 사용하기 위하여 LTCC 기판을 제작하였다. 제작된 기판을 사용하여 다양한 스퍼터링 조건과 열처리 조건에 따른 최적의 PZT 박막의 성장조건을 찾고 구조적 특성을 분석하여 LTCC 기판을 PZT 박막의 기판 재료로 응용하기 위한 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 LTCC 기판은 우수한 기계적 강도 및 화학적 내구성이 뛰어난 Anorthite계의 glass 세라믹 파우더와 Al_2O_3 파우더 (MLS-22C, NEG Co, Japan)를 사용하여 100 μm 의 시트를 제작하였고 4장의 시트를 적층하여 기판을 제작하였다. 실험에 사용된 기판의 제작과정을 그림 1에 나타내었다. 제작된 LTCC 기판은 증착하기 전에 아세톤, 메탄올, 초순수로 각 10분씩 초음파 세척한 후 질소가스로 건조시켜 기판표면의 유기물들을 제거하였다. LTCC 기판 위 Ti 접합층 10 nm, 150 nm의 Pt 하부전극은 스퍼터링법으로 증착되었다. PZT 타겟은 여러 가지 조성 중에 유전율과 압전상수 값이 매우 크게 나타난다고 보고되는 상경계 영역 (MPB) 조성인 Zr : Ti 비가 52 : 48 인 타겟을 선택하였고 증착 및 열처리 과정에서의 Pb 휘발을 보상하기 위하여 Pb 가 10 mole%

Table 1. Sputtering condition of PZT thin films.

Parameter	Value
target	10 mole% Pb excess $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
substrate	Pt / Ti / LTCC
target to substrate distance	65 [mm]
base pressure	5×10^{-5} [Torr]
working pressure	2×10^{-2} [Torr]
sputtering gas (Ar:O ₂)	10:10, 13:7, 15:5, 18:2, 20:0 [sccm]
RF power	100 [W]
sputtering time	180 [min]
substrate temperature	room temperature

Table 2. RTA condition of PZT thin films.

Parameter	Value
temperature	500, 600, 700, 800 °C
time	180 [sec]
flow gas	O ₂
base pressure	None
working pressure	None
rising time	10 [°C/sec]
cooling	Nature

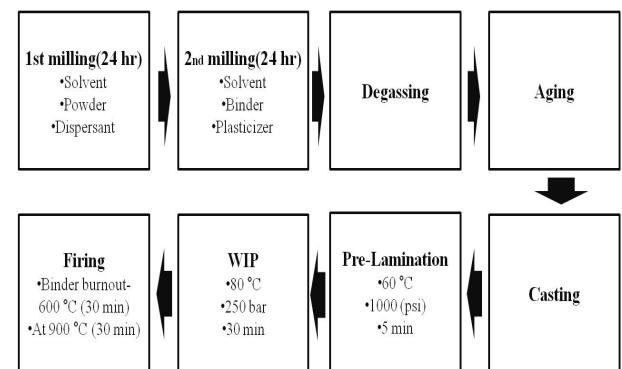


Fig. 1. Fabrication process for the LTCC substrate.

과잉 첨가된 $Pb_{1.1}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다 [6]. 성장된 비정질의 PZT 박막을 결정화하기 위하여 할로젠 램프 가열방식인 급속 열처리법 (RTA)를 이용하여 후 열처리를 실시하였다. 본 실험에서 PZT 박막의 최적의 조건을 찾기 위하여 인가 전력과 증착압력은

각각 100 W와 2×10^{-2} Torr 로 고정하여 증착하였으며 산소 분압비, 후 열처리 온도를 변화시켜 박막을 제작하였다. PZT 박막의 스퍼터링 조건과 후 열처리 조건을 표 1과 2에 나타내었다. 제작된 PZT 박막의 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-선 회절 분석기 (XRD)를 사용하여 2θ 20~60°의 범위에서 측정하였다. 박막의 미세구조와 표면형상의 분석을 위하여 전계방사형 주사전자현미경 (FESEM)과 원자힘 현미경 (AFM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링법에 의한 PZT 박막의 증착은 스퍼터링 가스 아르곤과 반응 가스로 산소를 사용한다. 스퍼터링된 원자들은 기판에서 산소와 반응하여 산화물을 형성하게 된다. 산소의 농도는 PZT 박막의 결정성과 균일성 및 화학적 결합에 많은 영향을 미치게 되므로 스퍼터링 시 산소의 농도는 중요한 변수로 작용한다. 스퍼터링 시 산소의 농도에 따른 PZT 박막의 결정성을 확인하기 위하여 동일한 증착압력에서 산소의 농도를 0~50% 까지 변화시켜 박막을 제작하여 후열처리 온도 700°C에서 3분간 산소분위기에서 열처리를 실시하였다. 제작된 PZT 박막의 XRD를 측정하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. XRD 결과에서 보이듯이 PZT 박막의 배향성은 산소의 농도와 관계없이 38.3°에서 (111)면으로 우선 배향되었고 회절강도가 약한 (110), (112)면의 다결정상이 관찰되었다. 스퍼터링 시 산소의 농도가 증가할수록 PZT 박막의 (111)면의 회절강도가 증가하다 감소하는 모습을 보였다. 특히 산소의 농도가 25%일 경우 (111)면의 회절강도가 약 5500 cps로 가장 우수한 결정성을 보였다. 그러나 산소의 농도가 25% 이상 증가하게 되면 오히려 결정성이 감소하는 결과가 나타났다. 이는 산소의 농도가 일정 이상 증가하게 되면 Pb 입자가 상대적으로 과다하게 존재하는 산소원자들과 충돌할 확률이 증가하게 되어 증착되는 에너지가 감소하였기 때문이다 [7]. Rocking curve를 이용한 PZT 박막의 (111)면의 FWHM (full width at half maximum)값을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 측정결과 산소의 농도가 너무 낮거나 너무 높을 경우 박막의 반가폭이 넓게 나타나 XRD 결과에서와 같이 결정성이 상대적으로 낮았으며 산소의 농도가 25%일 경우 반가폭은 0.275°로 가장 우수한 배향성을 보였다.

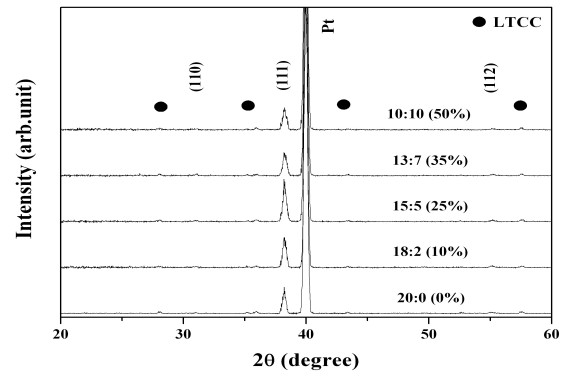


Fig. 2. XRD patterns of PZT thin films deposited at various O₂ mixing ratio.

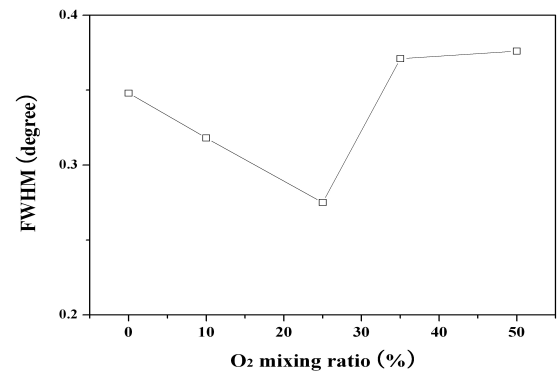


Fig. 3. FWHM of the (111) peak of PZT thin films deposited at various O₂ mixing ratio.

PZT 박막은 증착 중이나 증착 후 열에너지에 따라 결정구조와 상형성이 민감하게 변화하게 되므로 후열처리온도에 따른 PZT 박막의 특성을 규명하였다. 후열처리는 500~800°C의 온도범위에서 3분간 산소분위기에서 실시하였다. 그림 4는 스퍼터링 시 25%의 산소농도에서 PZT 박막을 증착한 후 RTA를 이용하여 후열처리를 실시한 PZT 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. XRD 측정결과 열처리 온도가 증가할수록 PZT 박막의 결정구조는 준안정상인 파이로클로르상에서 안정상인 페로브스카이트상으로 변화하는 모습을 보였다. 500°C에서 열처리한 PZT 박막은 박막 표면의 과잉 PbO_x 층을 완전히 휘발시키지 못하여 페로브스카이트상이 형성되지 못하였고 Pb가 과잉된 준안정상인 파이로클로르상만이 나타났다 [8]. 열처리

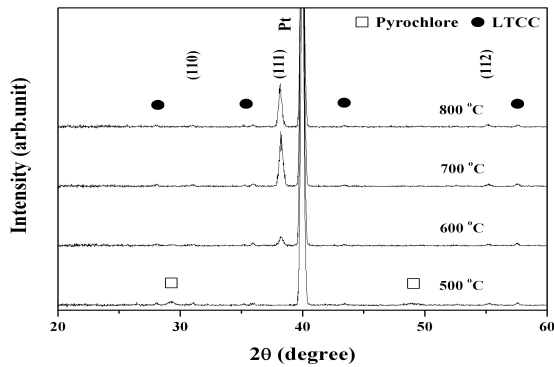


Fig. 4. XRD patterns of PZT thin films annealed at various temperatures.

온도가 600°C로 높아지면서 29.5°의 파이로클로르 (222)면이 페로브스카이트 (110)면으로 상전이 하였으며 (111), (112)면의 페로브스카이트상이 형성되기 시작하였다. 열처리온도가 700°C로 증가하면서 PZT 박막의 (111)면의 결정성은 급격하게 증가하였으며 어떠한 파이로클로르상이 존재하지 않는 페로브스카이트 결정상만이 나타났다. 그러나 800°C 이상으로 증가하게 되면 (111)면의 회절강도가 5500 cps에서 4400 cps로 감소하였으며 FWHM 값도 0.275°에서 0.312°로 증가하여 결정성이 저하되는 현상이 나타났다. 이는 800°C 이상의 고온에서 열처리를 실시하였을 경우에는 PbO의 과잉 휘발로 인하여 결정성이 악화된 것으로 판단된다 [9]. 그림 5는 열처리 온도에 따른 PZT 박막의 FESEM 표면 이미지를 나타내었다. 열처리온도 500°C에서는 작고 어두운 파이로클로르상의 불균일한 결정입자들로만 이루어져 있으며 600°C로 증가하면서 파이로클로르상과 결정입자가 큰 페로브스카이트상의 결정입자 모두 존재하였다. 700°C에서 열처리한 PZT 박막은 결정입자들의 크기가 가장 균일하며 치밀한 조직을 나타냈다. 하지만 800°C에서 열처리한 박막은 하부전극과 PZT 박막의 열팽창계수의 차이로 인하여 박막 표면에 미세한 균열이 발생하였다 [10]. 이 또한 XRD 결과 800°C에서 열처리한 박막의 결정성이 저하된 원인으로 보인다.

PZT 박막은 후 열처리 온도가 500°C에서 700°C까지 증가할수록 결정입자의 크기가 증가하며 조직이 치밀해지는 경향을 보였다. 이는 파이로클로르상의 결정입자의 크기는 페로브스카이트상의 결정입자의 크기보다 작기 때문에 페로브스카이트상이 잘 형성

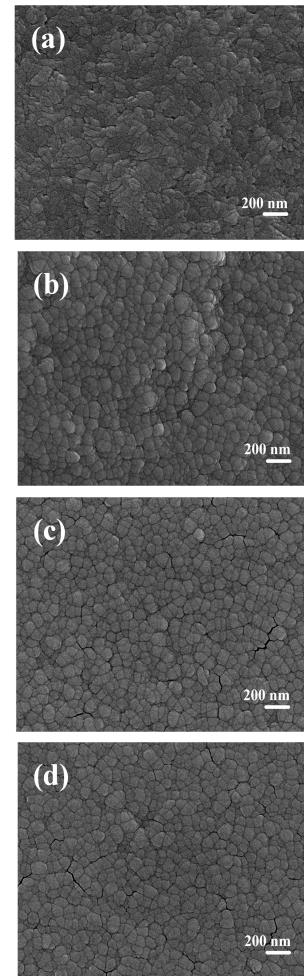


Fig. 5. FESEM surface images of PZT thin films annealed at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, and (d) 800°C.

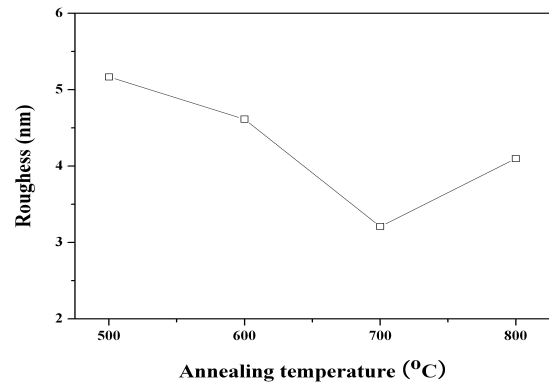


Fig. 6. Roughness of PZT thin films annealed at various temperatures.

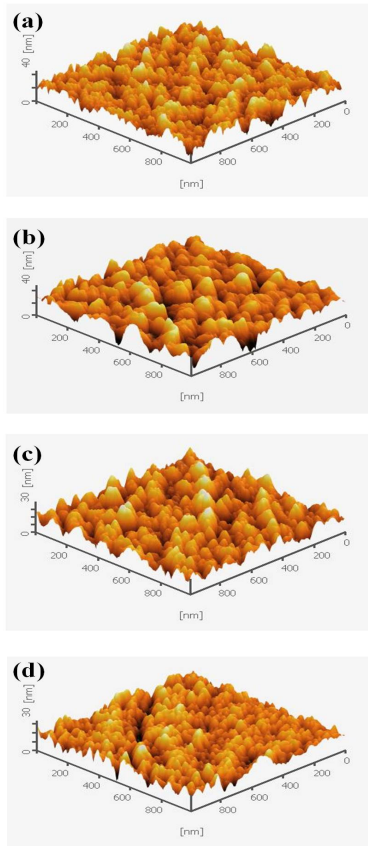


Fig. 7. AFM images of PZT thin films annealed at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, and (d) 800°C.

될수록 결정입자의 크기는 증가한다 [10]. 그림 6과 그림 7에 열처리온도에 따른 PZT 박막의 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 결과에서 나타나듯이 열처리온도가 증가할수록 PZT 박막 표면의 거칠기가 5.17 nm에서 3.2 nm까지 감소하다가 800°C로 증가 하게 되면 4.09 nm로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이번 연구를 통하여 최초로 LTCC를 기판으로 이용할 수 있는 가능성을 확인하였으며 향후 지속적인 연구를 통하여 더욱 향상된 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구는 LTCC 기판위에 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 PZT 박막을 성장시켰다. 증착 시 산소농도

와 후열처리 온도를 변화시켜 최적의 PZT 박막의 성장조건을 찾고 LTCC 기판을 PZT 박막의 기판 재료로 응용하기 위한 가능성에 대하여 연구하였다.

1. 스퍼터링 시 산소의 농도가 증가할수록 PZT 박막의 결정성이 증가하였다 감소하는 모습을 보였으며 산소농도가 25%일 때 가장 우수한 결정성을 보였다. 산소농도가 일정 이상 증가하게 될 경우 과도하게 존재하는 산소원자들과 Pb 입자가 충돌할 확률이 증가하게 되어 증착되는 에너지가 감소하여 박막의 결정성이 감소하였다.

2. 후 열처리 온도가 500°C에서 700°C까지 증가할수록 박막의 결정성은 증가하였으며 700°C일 때 가장 우수한 결정성을 보였다. 하지만 800°C 이상으로 증가할 경우 PbO의 과잉회발 및 하부전극과 PZT 박막의 열팽창계수의 차이로 인한 박막의 균열로 인하여 결정성이 감소하였다.

3. 스퍼터링할 때 최적조건은 산소농도 25%와 후 열처리온도 700°C임을 확인하였다.

본 연구를 통하여 LTCC 기판위에 PZT 박막의 성장이 가능하다는 것을 확인하였으며 향후 지속적인 연구를 통하여 더욱 향상된 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 연구지원프로그램으로 지원받았습니다. (연구과제 관리코드 : 2010-0025245)

REFERENCES

- [1] J. Z. Tsai, C. J. Chen, and W. Y. Chen, *J. of Sensors and Actuators*, **139**, 259 (2009).
- [2] M. R. Gongora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, and J. J. Santiago-Aviles, *Sensors and Actuators A*, **89**, 222 (2001).
- [3] D. Belavic, M. Hrovat, M. S. Zarnik, J. Holc, J. Cilensek, M. Jerlah, S. Macek, H. Ursic, and M. Kosec, (ESTC 2nd, Greenwich, United Kingdom, 2008) p. 989.
- [4] M. T. Tunkasiri, Y. Qin, W. Nhuapeng, and W. thamjaree, *J. Mater. Sci. Lett* **19**, 1913 (2000).
- [5] K. S. Kim, S. O. Yoon, and S. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 6 (2010).

- [6] K. Tsuchiya, T. Kitagawa, and E. Nakamachi, *Precis. Eng* **27**, 258 (2003).
- [7] M. S. Tasi, S. C. Sun, and T. Y. Tseng, *J. Appl. Phys* **82**, 3482 (1997).
- [8] C. C. Chang and P. C. Lu, *J. MPT* **95**, 128 (1999).
- [9] A. Katsuhiro and F. Yukio, *IEICE Trans. Electron C*, **81**, 537 (1998).
- [10] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5511 (2001).