

Sol-Gel법으로 제작한 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이중층 박막의 구조 및 유전특성

심 광 태*, 정 장 호*, 이 영 회*, 박 인 길**, 이 성 gap***
*광운대학교 전자재료공학과, **신성전문대학 전자과
***서남대학교 전자공학과

Structural and Dielectric Properties of PZT(20/80)/PZT(80/20) Heterolayered Thin Films Prepared by Sol-Gel Method.

Shim Kwang-Taek*, Chung Jang-Ho*, Lee Young-Hie*, Park In-Gil**, Lee Sung-Gap***

* Dept. of Electronic Mat. Eng. Kwangwoon Univ.

** Dept. of Electronics Shin Sung Junior Collage.

***Dept. of Electronics Eng. Seo Nam Univ.

ABSTRACT

The ferroelectric $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (20/80, 80/20) heterolayered thin films were fabricated from an alkoxide-based by Sol-Gel method. The PZT(20/80) and PZT(80/20) stock solution were made and spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by turns. Each layers were baked to remove the organic materials at 300[°C] for 30[min], and sintered at 650[°C] for 1[hr]. This procedure was repeated 5 times. At this time the thickness of thin films were about 4000[Å]. Relative dielectric constant and remanent polarization of the PZT heterolayered thin films were 1200, 27.10 [$\mu C/cm^2$], respectively.

1. 서 론

최근들어 반도체 기억소자의 고집적화가 진행됨에 따라 강유전성 $Pb(Zr,Ti)O_3$ [PZT]계 및 $BaTiO_3$ 세라믹에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 PZT계 박막은 Zr/Ti의 조성비와 불순물 첨가에 따라 다양한 특성을 얻을 수 있으며, 높은 유전상수 특성을 이용한 DRAM 소자로, 잔류분극 특성을 이용한 FRAM 소자로의 응용이 가능한 물질로 주목을 받고 있다.[1] PZT계 박막을 기억소자로 응용하기 위해 CVD, Sputtering, Laser Ablation 및 Sol-Gel 법 등 다양한 제조 방법으로 연구가 되고 있으며, 그 중 Sol-Gel 법은 우수한 조성의 제어, 대면적 박막 제작의 가능 및 비교적 간단한 제조 공정등의 장점으로 인해 많은 연구가 이루어 지고 있다.[2] 또한 기억 소자용 PZT계 박막의 유전특성 향상을 위해 제조 방법에 대한 연구와 함께 다양한 buffer layer에 대한 영향 및 전극 재료에 대한 영향들이 연구되고 있으며, 최근에는 PT/PZ, PLT/PT등의 이중층 박막에 대한 연구가 행해지고 있다.[3]

본 연구에서는 PZT박막의 유전특성을 향상시키기 위해 먼저 tetragonal 결정구조의 PZT(20/80)박막을 제작 한 후, 그

위에 rhombohedral 결정구조의 PZT(80/20)박막을 제작하여 두 조성의 박막을 교차 반복시킨 PZT(20/80) / PZT(80/20) 이중층 박막을 제작[4] 하였으며, coating 횟수에 따른 구조적 및 유전적 특성을 측정하여 메모리 소자용 캐패시터 물질로의 응용 가능성을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제작

출발원료는 Lead-acetate trihydrate[Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O], Zr n-propoxide[Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Ti iso-propoxide [Ti(OCHCH₂CH₃)₄]를 사용하였고, 용매는 2-methoxyethanol (2-MOE) [CH₃OCH₂CH₂OH]를 사용하여 그림 1의 제작 공정에 따라 PZT(20/80) / PZT(80/20) 이중층 박막을 제작하였다.

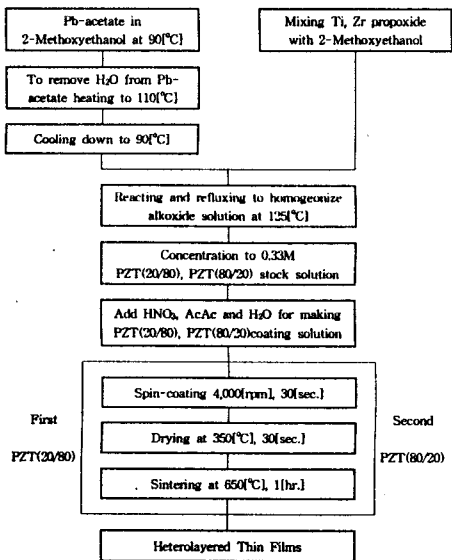


그림 1. PZT(20/80) / PZT(80/20) 이중층 박막의 제작도.

본 실험에서는 Pt(150nm) / Ti(100nm) / SiO₂(100nm) / Si(P-type,(100))기판을 사용하였으며, 먼저 PZT(20/80)을 spin-coating법을 이용하여 4000[rpm]에서 30초간 코팅한 후, 300[°C]로 30분간 hot-plate에서 건조하였고 650[°C]로 1시간 동안 소결하였다. 그 위에 PZT(80/20)을 코팅한 후, 같은 제작 공정에 따라 박막을 제작하였다. 이와 같은 공정을 반복하여 coating 횟수에 따른 제반 특성을 측정하였다.

박막은 교차 반복 코팅 하였으며, 그림 2는 총 5회 coating한 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이중층 박막의 단면도이다.

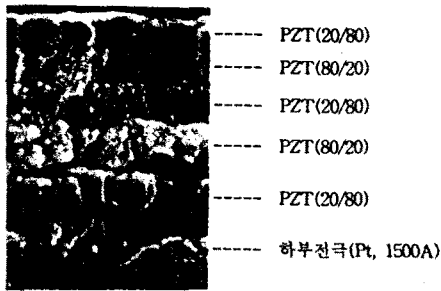
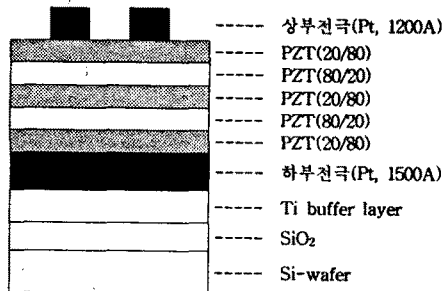


그림 2. PZT 이중층 박막의 단면도.

2-2. 측정

PZT(20/80) / PZT(80/20) 이중층 박막의 결정화 조건 및 결정상의 형성등을 관찰하기 위해 교차 반복 coating에 따른 X-선 회절분석을 하였으며, 각 층상의 계면상태 및 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 관찰을 하였다.

박막의 유전상수 및 유전손실은 LCR-meter를 이용하여 정전용량의 값으로부터 계산하였다.

강유전 특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력 곡선을 측정한 후, 잔류 분극 및 항전계 값을 계산하였으며[5], 분극 반전시간 및 피로특성은 그림 3의 회로를 이용하여 측정하였다. 이때 펄스의 인가전압은 $\pm 5[V]$ 로 하였으며, 주기는 $300[\mu sec]$ 로 하였다.

누설전류는 제작된 박막의 전극에 $\pm 5[V]$ 의 전압을 인가하고 시간에 따른 전류의 변화를 측정하여 관찰하였다.

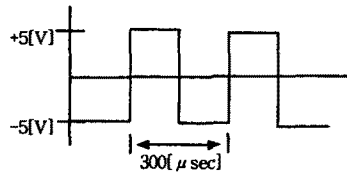
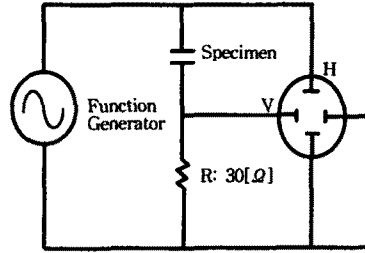


그림 3. 스위칭 시간의 측정회로와 인가펄스

3. 결과 및 고찰

Sol-Gel법으로 PZT(20/80) 및 PZT(80/20) stock-solution을 제조하였다. 먼저 PZT(20/80)을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 4000[rpm]에서 30초간 spin-coating한 후, 300[°C]로 30분간 건조하였으며, 건조한 시편을 650[°C]로 1시간 소결하였다. 그 위에 PZT(80/20)을 코팅한 후, 같은 공정에 따라 박막을 형성하였다. coating횟수는 5회까지 하였으며, 1회 코팅시 막의 두께는 약 800 [Å] 정도였다.

그림 4는 코팅 횟수에 따른 이중층 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용한 하부전극 재료인 백금(Pt)의 회절강도가 너무 크게 검출되어 상대적으로 박막의 회절강도는 작게 검출되었다. PZT(20/80)만 형성된 1회 코팅의 경우 하부전극 및 기판의 영향에 의해 pyrochlore PZT상이 관찰되었으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

사진 1은 코팅 횟수에 따른 이중층 박막의 SEM 표면 사진이다. PZT(20/80)만을 형성한 1회 코팅 박막의 경우 하부전극으로의 Pb 확산 및 표면에서의 휘발에 기인하여 표면의 불균일이 관찰되었으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 균일한 표면을 나타내었다. 특히 5회 코팅한 이중층 박막의 경우 평균 결정립 크기가 $0.1[\mu m]$ 정도인 조밀한 구조를 관찰할 수 있었다.

코팅 회수에 따른 이중층 박막의 유전 및 강유전 특성을 측정한 결과 PZT(20/80)만을 형성한 1회 코팅 박막의 경우 구조적 특성에서 살펴본 바와 같이 하부전극의 영향에 기인하여 낮은 특성을 나타내었으나, 2회 이상 코팅한 경우 양호한 특성을 나타내었다. 최종 5회 코팅한 이중층 박막의 경우 유전상수 및 유전손실은 각각 1200, 2.7[%]를 나타내었으며, 잔류분극 및 항전계는 각각 $27.10[\mu C/cm^2]$, $19.10[kV/cm]$ 을 나타내었다.

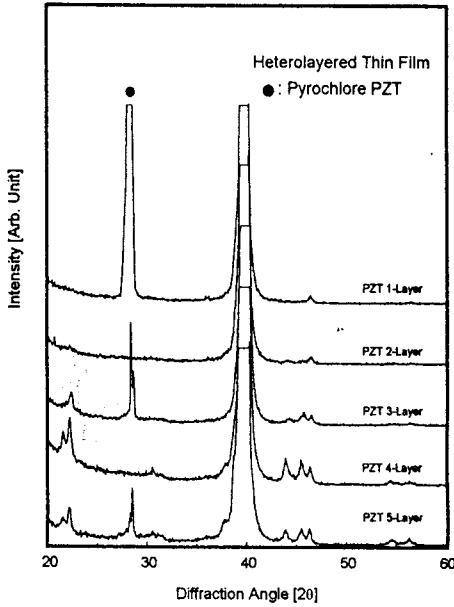


그림 4 코팅 횟수에 따른 이종층 박막의 X-선 회절모양

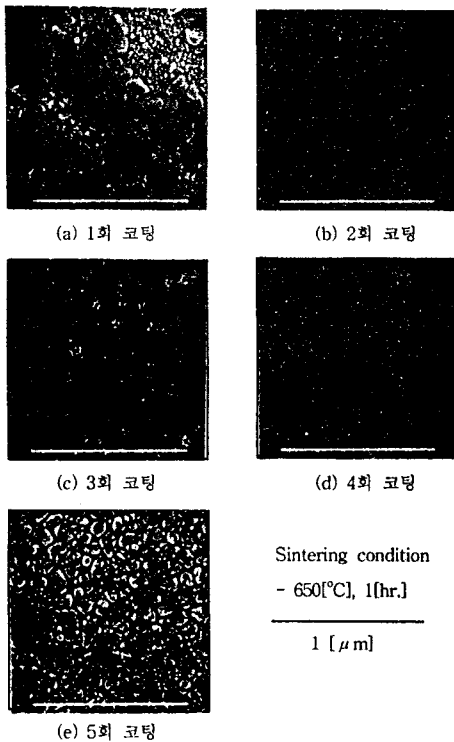


사진 1. 코팅 횟수에 따른 이종층 박막의 표면사진

4. 결론

본 연구에서는 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이종층 박막을 Sol-Gel법을 이용하여 제작하였으며, 코팅 횟수에 따른 구조적 및 유전적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5회 코팅한 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이종층 박막의 두께는 4000[Å]정도였다.

2. PZT(20/80)만을 형성한 1회 코팅 박막의 경우 pyrochlore PZT상이 검출되었으나, 코팅 횟수가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

3. 코팅 횟수가 증가함에 따라 표면이 균일한 박막을 얻을 수 있었으며, 5회 코팅한 경우 수[nm] 크기의 결정립이 관찰되었다.

4. 5회 코팅한 이종층 박막의 경우 유전상수 및 유전손실은 각각 1200, 2.7[%]의 값을 나타내었으며, 잔류분극과 항전계는 각각 27.10[μC/cm²], 19.10[kV/cm]의 양호한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol.9(6), 1994
- Jaffe et al, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971
- "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970
- YeongKwan Kim, Y.H. Han, A. Erbil, and L.A. Boatne "Growth and properties of PbTiO₃/PLT heterostructures" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 361
- Charles.D.E.Lakeman, "Factor Affecting the Sol-Gel Processing of PZT Thin Layer", CT, Vol.25 p. 413, 1992
- "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol. 46, pp. 764~778, 1958