

## Sol-Gel법으로 제작한 PZT(40/60)/(60/40) 이종층 박막의 강유전특성

### Ferroelectric Properties of the PZT(40/60)/(60/40) Heterolayered Thin Film Prepared by Sol-Gel Method

김경균*	광운대학교	전자재료공학과
정장호	광운대학교	전자재료공학과
박인길	신성전문대학	전자공학과
이성갑	서남대학교	전자전기공학과
이영희	광운대학교	전자재료공학과

Kim Kyoung-Gyun*	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Chang Jang-Ho	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Park In-Gil	Dept. of Electronic, Shinsung Junior College.
Lee Sung-Gap	Dept. of Electronic Electrics Eng., Seonam Univ.
Lee Young-Hie	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

#### ABSTRACT

Ferroelectric PZT(40/60)/PZT(60/40)heterolayered thin films were prepared by the alkoxide-based Sol-Gel method. PZT(40/60) and PZT(60/40) stock solutions were made and spin-coated on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate alternately. These PZT(40/60) and PZT(60/40) films were dried at 300°C for 30min to remove organic materials and were sintered at 650°C for 1hour to crystalize into a perovskite structure. The coating and heating procedure were repeated 6 times to form heterolayered films. Increasing the number of coating, coercive field was decreased. The relative dielectric constant, loss, remanent polarization and coercive field of the 4-coated PZT heterolayered were 1200, 4.1[%], 30.794[ $\mu$  C/cm<sup>2</sup>] and 147.22[kV/cm], respectively.

#### 1. 서 론

최근 반도체 기억소자의 고집적화와 저전력화가 급속히 진행되면서 PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 박막화와 이를 응용한 기억소자의 응용에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히, PZT계 세라믹 박막은 높은 유전상수 특성을 이용하여 DRAM 소자로, 높은 잔류분극 특성을 이용하여 FRAM 소자로의 응용이 가능한 재료이며, 이러한 일반적인 유전특성 외에도 압전성, 초전성, 및 강유전성을 가지고

있다. 그러나 강유전체 박막이 DRAM과 FRAM 소자로의 응용이 지연되는 가장 큰 요인은 강유전체 열화 현상<sup>1)</sup>때문으로 이에 대한 많은 연구가 행해지고 있다. PZT계 박막의 제작은 CVD, Sputtering, Laser Albatation 및 Sol-Gel<sup>2)</sup>법등이 행해지고 있으며, 특히 Sol-Gel법은 우수한 조성의 제어, 넓은 면적의 박막 제작이 용이하고 비교적 간단한 공정등의 장점등이 있다. 따라서 본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 PZT(40/60)박막과 PZT(60/40)박막을 상호적층 시킨 PZT(40/60)/PZT(60/40)박막을 이용하여 막 코팅횟수에 따른 박막의 구조적 특성과 강유전특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

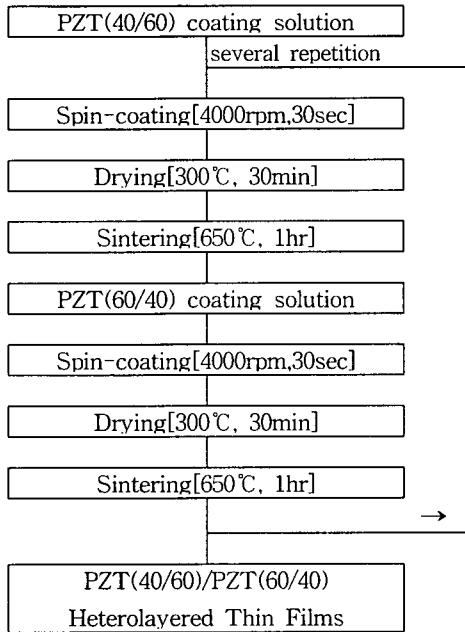


그림 1. PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 제작 공정도

Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)[x=0.4, 0.6] 기본용액의 제조는 먼저 출발물질로 Lead-acetate trihydrate [Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], Zirconium n-propoxide [Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Titanium isopropoxide [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125°C인 2-methoxyethanol(2MOE)[CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]을 사용하여 일반적인 Sol-Gel법을 이용하여 제작하였다. 먼저 시료를 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(x=0.4, 0.6) 조성식에 따라 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다. coating solution의 최종농도는 0.33M(molarity)로 조절하였으며, coating solution의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 제조한 용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 4000rpm에서 30초간 spin-coating하였으며, 300°C에서 30분간 건조하고 650°C에서 1시간 소결하여 박막을 형성하였다. 이러한 과정을 총 6회 반복하여 PZT이중층 박막을 제작하였다. 제작된 박막은 결정상 형상과 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD, SEM 분석을 하였다.

LCR-meter를 사용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였고, RT-66A을 사용하여 D-E 히스테리시스 곡선, 잔류분극 및 항전계를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 코팅횟수에 따른 PZT이중층 박막의 XRD분석 결과이다. 제작된 PZT이중층 박막은 pyrochlore상이 없는 다결정성 페로브스카이트 결정구조를 나타내었다. PZT-2, 3, 4, 5, 6박막은 2θ = 45° 부근에서 두상이 공존하는 (002), (200) 피크가 관찰되었으며, 코팅 횟수가 증가 할수록 (002) 피크가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 코팅횟수가 증가할수록 (100), (110) 피크도 증가하는 경향을 나타내었다. 위와 같은 현상은 Pt기판, PZT(40/60)과PZT(60/40) 사이의 격자 불일치 그리고 열팽창 계수차에 의해 발생하는 thin-film effect<sup>3)</sup>라고 사료된다. H.Watanabe 등은 thin-film effect로 인하여 정방정계와 능면체정 사이의 상전이 경계가 PbTiO<sub>3</sub>쪽으로 이동한다고 보고 하였다<sup>4)</sup>.

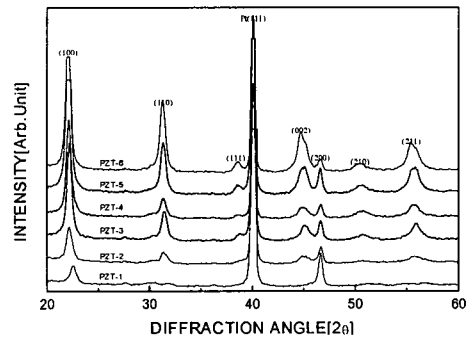


그림 2. 코팅횟수에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 X-회절 모양

그림 3은 PZT이중층 박막의 코팅횟수에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 상부층이 PZT(40/60)의 조성을 가지는 PZT-3, 5박막의 경우 미세한 결정립이 관찰되었으며, PZT-5박막의 경우는 PZT-3박막의 경우에 비해 결정립 크기가 증가하였으며, 균질한 미세구조를 나타내었다. 이것은 XRD 분석에서 나타난 바와 같이 Pt기판과 하부층으로 위치한 PZT 박막이 상부층 PZT 박막의 결

정 성장에 대한 nucleation site로 작용하였기 때문 이라고 사료된다. 그림 4는 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 코팅 횟수에 따른 파단면을 나타낸 것이다.

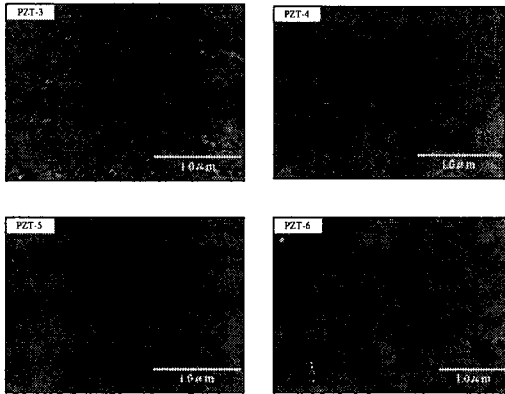


그림 3. PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 SEM 표면사진

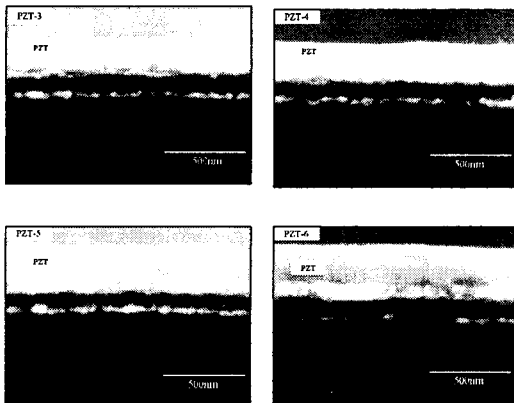


그림 4. PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 SEM 단면사진

그림 5는 주파수 변화에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 유전 상수값을 나타낸 것으로 주파수가 증가함에 따라 유전 분산 특성으로 인하여 유전상수값이 감소함을 나타내고 있다.

PZT-4 박막의 경우 주파수 100[Hz]에서 유전 상수값이 1332를 나타내었다.

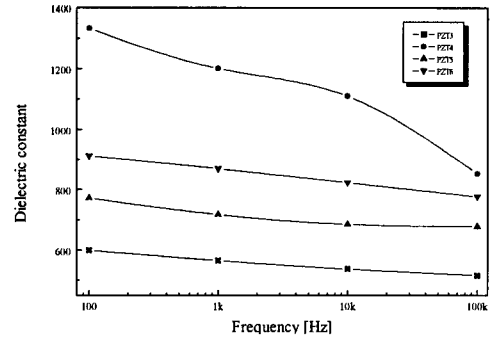


그림 5. 주파수변화에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 유전상수

그림 6은 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 주파수 변화에 따른 유전손실 나타낸 것이다. 유전 손실은 PZT-5박막의 경우 100[Hz]에서 2.3[%]을 나타내었다. 유전손실은 코팅횟수와는 무관하였다.

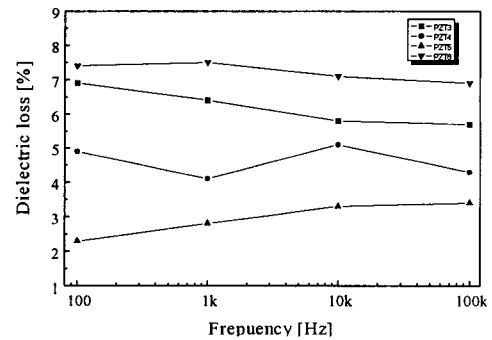


그림 6. 주파수변화에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 유전손실

그림 7은 1[kHz]에서 코팅 횟수에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 유전상수 및 유전 손실을 나타내었다. PZT-4 박막의 경우 유전 상수 및 유전손실은 각각 1200 과 4.1[%]의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 8과 9는 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 이력곡선과 잔류분극 및 항전계를 나타낸 것이다. PZT-4 박막의 경우 잔류분극은  $30[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$  특성을 나타낸 반면 항전계는  $147.22[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 높은 값을 나타내었다. 또한, 박막 코팅횟수가 증가할수록 항전계는 감소하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 조성이 서로 다른 PZT(40/60)과 PZT(60/40)을 상호 적층 시키므로써 발생하는 PZT 이중층 박막의 각 계면에서의 상호 작용과 보상효과등이 박막의 구조 및 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

PZT-4 박막의 경우 유전상수와 유전손실이 1200과 4.1[%]을 나타내었고, 잔류분극은  $30[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 인 우수한 특성을 나타낸 반면 항전계는  $147.22[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 높은 값을 나타내었다.

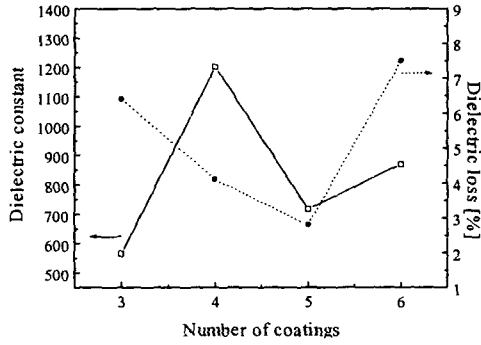


그림 7. 코팅 횟수에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 유전상수 및 유전 손실

#### 참 고 문 헌

- [1] 김형준 등., “강유전체 박막의 전기적 특성 평가 및 열화현상” 요업 재료의 과학과 기술 Vol. 9, No. 6. pp612, 1994.
- [2] 윤대성 등., “강유전체 박막의 화학적 제조”, 요업 재료의 과학과 기술. Vol.9, No. 6. pp579-585, 1994.
- [3] N. Tohge, S. Takahashi, and T. Minami, J.Am.Ceram.Soc., 74[1]. pp67-71, 1991
- [4] H. Watanabe, T.Mihara “Device Effects of Various Zr/Ti Ratios of PZT Thin-Films Prepared by Sol-Gel Method” Integrated Ferroelectric.,Vol.1 pp294-304, 1992

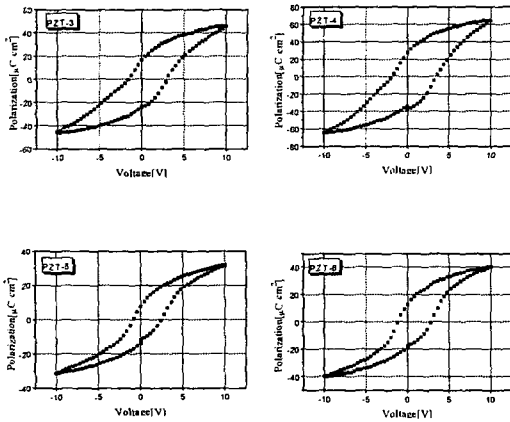


그림 8. PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 P-E 이력곡선

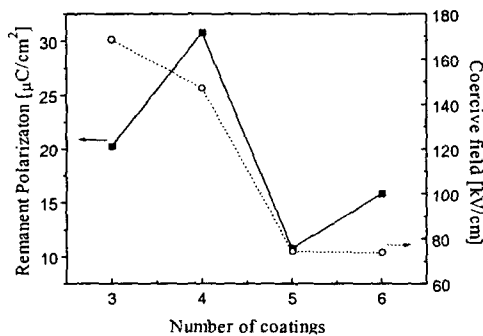


그림 9. 코팅횟수에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 박막의 잔류분극 및 항전계