

Sol-Gel법으로 제작한 PZT(10/90)/PZT(90/10)이종층 박막의 구조 및 유전특성

Structural and Dielectric Properties of PZT(10/90)/PZT(90/10) Heterolayered Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

김 경 태	광운대학교 전자재료공학과
정 장 호	광운대학교 전자재료공학과
박 인 길	신성대학 전자과
이 성 갑	서남대학교 전자전기공학과
이 영 희	광운대학교 전자재료공학과

Kyoung-Tae Kim	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
Jang-Ho Chung	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.
In-Gil Park	Dept. of Electronic, Shinsung Junior College.
Sung-Gap Lee	Dept. of Electronics Eng., Seonam Univ.
Young-Hie Lee	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

Abstracts

Ferroelectric PZT(10/90)/PZT(90/10) heterolayered thin films were fabricated by spin-coating method on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate alternately using PZT(10/90) and PZT(90/10) metal alkoxide solutions. The coating and heating procedure was repeated six times to form PZT heterolayered films. The surface, cross-sectional microstructures and thickness of the films were observed using scanning electron microscope(SEM). The relative dielectric constant and dielectric loss of the 5-coated PZT heterolayered films were 1331 and 4.8% respectively.

1. 서 론

최근에 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 박막의 높은 유전상수와 큰 잔류 분극 값을 이용하여 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory), FEMFET(Ferroelectric Material Field Effect Transistor), DRAM(Dynamic Random Access Memory)용 캐패시터와 같은 강유전체 박막 기억소자를 제작하려는 연구가 많이 진행되고 있다. PZT는 우수한 압전 및 초전 특성을 가진 강유전체 물질이나, Si 기판과의 반응, 큰 누설전류, 피로현상등과 같은 문제점이 나타나고 있으며 이를 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

강유전체 박막의 제작은 CVD, Sputtering, Laser Albation 및 Sol-Gel¹⁾법 등이 행해지고 있으며, 특히 Sol-Gel법은 우수한 조성의 제어, 넓은 면적의

박막 제작이 용이하고 비교적 간단한 공정 등의 장점이 있다.

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 결정구조 및 전기적 특성이 서로 다른 정방정 구조의 PZT(10/90) 박막과 능면체정 구조의 PZT(90/10) 박막을 상호 적층시킨 PZT(10/90)/PZT(90/10) 박막을 제작하여 코팅횟수에 따른 이종층 박막의 구조 및 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

Pb(Zr_xTi_{1-x})[x=0.1, 0.9] 기본용액의 제조는 먼저 출발물질로 Lead-acetate trihydrate [Pb(CH₃COO)₂·3H₂O], Zirconium n-propoxide [Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium isopropoxide [Ti(OCH(CH₃)CH₃)₄]

를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125°C인 2-methoxyethanol(2MOE)[CH₃OCH₂CH₂OH]을 사용하여 일반적인 Sol-Gel법으로 제작하였다. 먼저 시료를 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(x=0.1, 0.9) 조성식에 따라 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 이중층 박막을 제작하였다. coating solution의 최종농도는 0.33M (molarity)로 조절하였으며, coating solution의 촉매

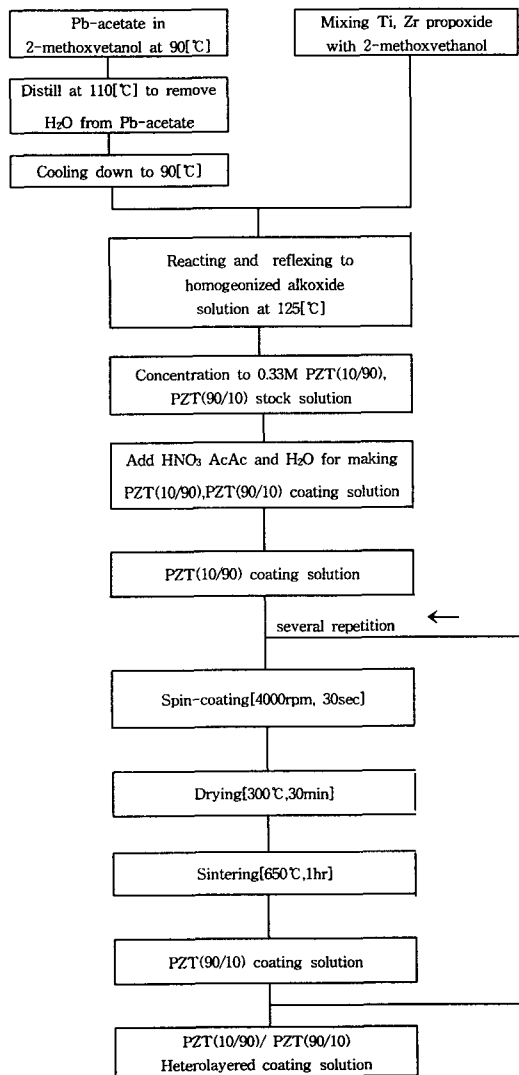


그림 1. PZT 이중층 박막의 제조 공정도

첨가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 코팅시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 제조한 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 4000[rpm]에서 30초간 spin-coating하였으며, 300°C에서 30분간 건조하고 650°C에서 1시간 열처리하여 박막을 형성하였다. 이러한 과정을 총 6회 반복하여 PZT이중층 박막을 제작하였다. 박막의 유전 특성을 고찰하기 위해 직경이 250[μm] 인 상부 전극(Pt)을 증착하여 그림 2와 같은 MFM-type 캐패시터로 제작하였으며, 제작된 이중층 박막의 결정상 형성과 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD, SEM을 통하여 조사하였다. LCR-meter(ANDO, AG-4311B)를 사용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였다.

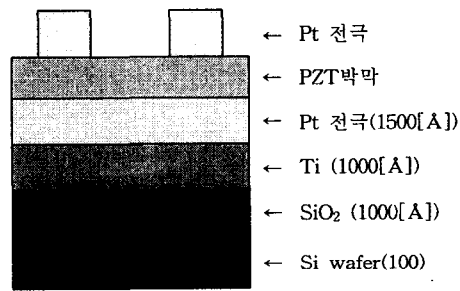


그림 2. PZT 이중층 박막의 MFM 구조

3. 결과 및 고찰

그림 3은 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 XRD분석 결과이다. 제작된 이중층 박막은 전형적인 다결정성 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 단일 코팅된 PZT-1 박막의 경우 정방정 구조의 회절피크를 나타내었으며 (001) 피크는 관찰되지 않았다. PZT-2의 경우 능면체정 결정구조를 나타내었으며, PZT-3, 5 박막의 경우 (001) 피크는 감소하고, (100) 피크는 증가하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 코팅횟수가 증가에 따라 회절강도는 증가하였다. 이는 코팅한 PZT 이중층 박막의 열처리에 정방정 구조의 PZT(10/90) 박막과 능면체정 구조의 PZT(90/10) 박막 사이의 격자부정(lattice mismatch)과 응력에 기인하여 상부층 PZT 박막이 성장하는데 하부층 PZT 박막이 영향을 준 것이라고 사료된다.²⁾

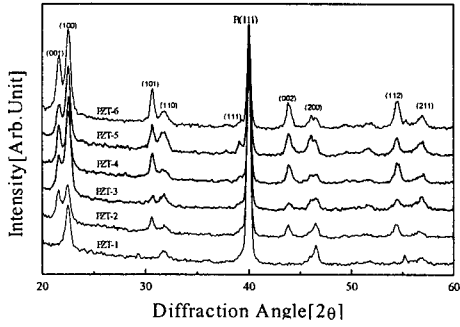


그림 3. 코팅 횟수에 따른 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 X선 회절분석

코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 표면구조를 그림 4에 나타내었다. 정방정 구조의 PZT(10/90)이 상부에 위치한 PZT-3, 5 박막의 경우, 미세한 결정립 구조를 나타내었으며, 능면체정 구조의 PZT(90/10)이 상부에 위치한 PZT-4, 6 박막의 경우에는 rosette구조가 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이것은 XRD 분석결과에서 나타낸바와 같이 하부층에 정방정 구조를 갖는 PZT(10/90) 박막을 코팅하므로써, 상부층에 대한 nucleation site의 증가에 기인하여 미세하고 균일한 강유전상의 결정립이 형성된 것으로 사료된다.³⁾⁴⁾

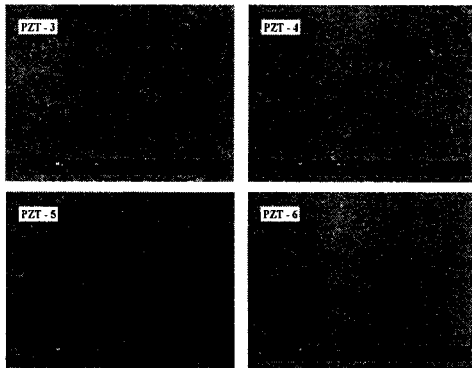


그림 4. 코팅 횟수에 따른 PZT(10/90)/PZT(90/10) 이중층 박막의 SEM 표면사진

그림 5는 PZT 이중층 박막의 코팅 횟수에 따른 단

면 미세구조를 나타낸 것이다. 1회 코팅과 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 60[nm]이었으며, 각 박막의 결정립 모양은 과립상의 구조를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 PZT 이중층 박막의 각 계면을 구별 할 수 있었으며, 이는 PZT(10/90) 박막과 PZT(90/10) 박막의 구성원소가 동일하여 각 박막의 인접층으로 원소 확산이 일어나지 않았기 때문이라 사료된다. 그리고, Pt하부 전극과 PZT 박막과의 계면은 다소 불균일한 구조를 나타내고 있으며, 이는 PZT 박막의 Pb원소가 하부 전극층으로의 확산에 기인한 결과라고 사료된다.⁵⁾

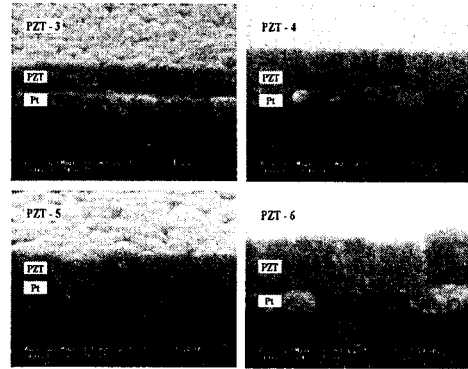


그림 5. 코팅 횟수에 따른 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 SEM 단면 사진

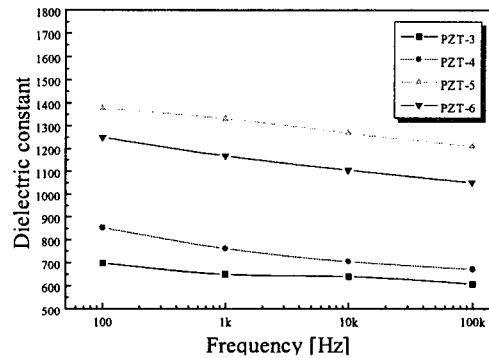


그림 6. 주파수 변화에 따른 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 유전상수

그림 6은 주파수 변화에 따른 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 유전 상수값을 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수값이 감소하는 전형적인 유전분산특성을 나타내었고, PZT-5박막의 경우 주파수 1[kHz]에서 유전 상수값이 1331을 나타내었다.

그림 7은 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 주파수 변화에 따른 유전손실을 나타낸 것이다. 유전손실은 PZT-5박막의 경우 1[kHz]에서 4.8[%]을 나타내었다. 유전손실은 코팅 횟수와는 무관하였다.

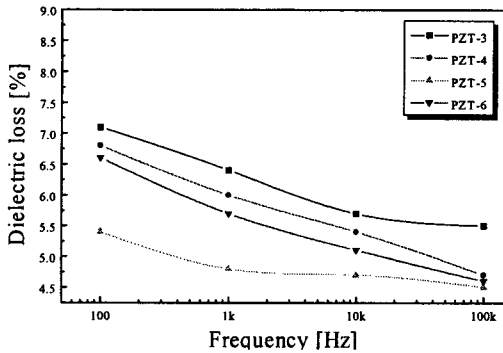


그림 7. 주파수 변화에 따른 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막의 유전손실

4. 결론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 조성이 서로 다른 PZT(10/90)와 PZT(90/10)을 상호 적층 시킴으로써 발생하는 PZT 이중층 박막의 각 계면에서의 상호 작용과 보상효과 등이 박막의 구조 및 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이중층 박막의 XRD, SEM 분석 결과 코팅 횟수가 증가할수록 서로 다른 결정 구조를 가지는 각각의 박막이 적층되어 각각의 결정구조가 함께 공존하는 회절피크가 관찰되었으며 이는 상부층 PZT 박막이 성장하는데, 하부층 PZT 박막이 영향을 준 것이라고 생각되어지며, PZT-5의 경우 유전상수와 유전손실이 각각 1331와 4.8[%]의 우수한 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. K.D.Budd, S.K.Dey and D.A.Payne:Br.ceram.Proc.3 6.107.1985
2. H.Watanabe, T.Mihara and C.Q.Paz DeAraujo, "Device Effects of Various Zr/Ti Ratios of PZT Thin-Films Prepared by Sol-Gel Method", Integrated Ferroelectrics, Vol.1.pp.293-304.1992
3. Takashi Hase, Toshiyuki Sakuma, Kazushi Amanuma et al., "Difference in Microstructure Between PZT Thin Films on Pt/Ti and Those on Pt", Integrated Ferroelectrics, Vol.8.pp.89-98.1995
4. Wan In Lee, J.K.Lee and I.K.Yoo, "Preparation and Electrical properties of High Quality PZT Thin Films on RuO_x Electrode.", Integrated Ferroelectrics, Vol.10.pp.145-154.1995
5. H.Watanabe, T.Mihara and C.A.Paz De Araujo, "Device Effects of Various Zr/Ti Ratios of PZT Thin-films Prepared by Sol-Gel Method", Integrated Ferroelectrics, Vol.1.pp.293-304.1992