

## 솔-젤법으로 제작한 PZT 이종층 박막의 구조적 특성

### Microstructural Properties of PZT Heterolayered Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

이성갑	서남대학교 전자전기공학과
김경태	광운대학교 전자재료공학과
정장호	광운대학교 전자재료공학과
박인길	신성대학 전자과
이영희	광운대학교 전자재료공학과

Sung-Gap Lee	Dept. of Electronics and Electric Eng., Seonam Univ.
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
Young-Hie Lee	Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

#### Abstract

Ferroelectric PZT heterolayered thin films were fabricated by spin coating method on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using PZT(10/90) and PZT(90/10) metal alkoxide solutions. All PZT heterolayered films showed a homogeneous grain structure without presence of the rosette structure. It can be assumed that the lower PZT layers a role of nucleation site or seeding layer for the formation of the upper PZT layer. Zr and Ti diffusion into the Pt electrode were mainly distributed at the surface of Pt electrode beneath the PZT/Pt interface. The PZT/Pt interfacial layer showed a microstructure characterized by a grain phase surrounded by a Pb-deficient pyrochlore matrix phase. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the PZT-6 film were 567 and 3.6%, respectively.

#### 1. 서 론

최근 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 및 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>와 같은 강유전성 물질들을 비휘발성 메모리 소자 또는 DRAM용 전하축적 물질로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다. 특히 PZT계 박막은 Zr/Ti의 조성비에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내어 초전 센서, 비선형 광학소자 및 압전 변환소자의 응용이 가능하며, 또한 두 개의 안정한 잔류분극 상태를 가지고 있어 DRAM 및 비휘발성 메모리 소자의 응용이 가능한 재료이다. 그러나 강유전체 박막을 반도체 메모리 소자로 응용하기 위해서는 해결해야하는 여러가지 문

제점을 가지고 있으며, 그 중에서도 피로특성과 누설 전류특성은 메모리 소자의 신뢰성에 큰 영향을 주는 요인으로 지적되어 오고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 buffer layer[1]와 전극재료[2]에 대한 연구가 진행되어 오고 있으며, 또한 PbTiO<sub>3</sub>/PbZrO<sub>3</sub>[3], Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/(Pb,Li)TiO<sub>3</sub>[4] 등과 같이 페로브스카이트 구조를 가지는 다른 종류의 유전박막들을 상호 적층시켜 제작한 박막의 전기적 특성에 관한 연구 보고가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 솔-젤법으로 구조적, 전기적 특성이 서로 다른 정방정 구조의 PZT(10/90)과 능면체정 구조의 PZT(90/10) stock solution을

제작한 후, 서로 다른 종류의 박막을 용이하게 반복하여 적층시킬 수 있는 스펀 코팅법을 이용하여 PZT(10/90)/ PZT(90/10) 이중층 박막을 제작하였다. 제작된 박막에 있어 상부층 PZT 박막의 결정화에 대해 하부층의 PZT 박막의 역할 및 PZT 박막과 기판 그리고 PZT 박막간의 계면에서의 구조적 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ( $x=0.10, 0.90$ ) 이중층 박막을 제작하기 위해 Pb-acetate trihydrate, Zr n-propoxide, Ti iso-propoxide 물질을 출발원료로 하고, 2-methoxyethanol 용액을 용매로 하여 솔-젤법으로 precursor 용액을 제조하였다. 먼저 정방정구조의 PZT(10/90)용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 스펀 코팅법을 이용하여 4000 rpm에서 30초 동안 코팅한 후 300°C에서 30분 동안 건조하였으며, 650°C에서 1시간 동안 소성하여 PZT-1 박막을 제작하였다. 그후, 제작된 PZT-1 박막 위에 능면체정구조의 PZT(90/10)용액을 동일한 조건으로 코팅한 후 건조와 열처리를 하였으며, 이와 같은 공정을 6번 반복하여 PZT-n(n: 코팅 횟수) 이중층 박막을 제작하였다. 제작된 PZT 이중층 박막의 상형성과 결정학적 특성을 관찰하기 위해서 X-선 회절분석을 하였으며, 박막의 표면 및 단면 미세구조는 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한 열처리 과정에서 발생하는 PZT 박막과 기판과의 계면층에서의 미세구조는 TEM을 이용하여 관찰하였으며, 유전상수 및 유전손실은 Pt를 상부전극으로 증착하여 HP4192 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 박막은 pyrochlore상 및 미반응 물질이 없는 전형적인 다결정성의 PZT 결정구조를 나타내었다. PZT(10/90) 조성이 상부에 위치한 PZT-1은 전형적인 정방정구조의 X-선 회절모양을 나타내었으며, PZT(90/10)이 상부에 위치한 PZT-2의 경우 능면체정구조를 나타내었다. 그러나 PZT-3, 4,

5, 6 박막의 경우에는 박막의 코팅횟수가 증가함에 따라 (101)/(110), (112)/(211)면의 회절피크가 증가하는 경향을 나타내었으며, 정방정구조와 능면체정구조가 혼재된 X-선 회절피크가 관찰되었다. 이는 상부의 PZT 결정성장에 대해 하부의 PZT 박막이 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다 [5].

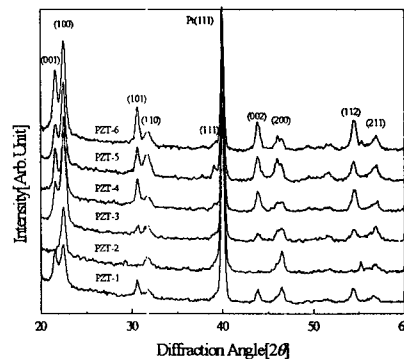


그림 1. PZT 이중층 박막의 X-선 회절 모양

그림 2는 PZT 이중층 박막의 표면 미세구조를 나타낸 것이며, 모든 박막에서 기공 및 rosette 구조가 없는 미세하고 치밀한 미세구조를 나타내었다. 정방정구조의 PZT(10/90) 조성이 상부에 위치한 PZT-3, 5 박막의 경우 평균 결정립의 크기는 약 50-80 nm이었으며, 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하며, 더욱 치밀한 결정립 구조를 나타내었다. 능면체정 구조를 가지는 PZT(90/10) 조성이 상부에 위치한 PZT-4, 6 박막의 경우에는 기공 및 rosette 구조가 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 정방정구조의 PZT(10/90) 박막 위에 능면체정구조의 PZT (90/10) 박막을 코팅하는 경우 하부층의 미세 결정립이 상부층의 결정화에 있어 nucleation site로 작용하였기 때문으로 사료된다.

그림 3은 PZT 이중층 박막의 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 1회 코팅과 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 30-40 nm 이었으며, 각 박막의 결정립 모양은 과립상의 구조를 나타내었다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 PZT/Pt, Pt/Ti

계면은 거친 구조를 나타내었으며, 이는 박막의 코팅 횟수 증가, 즉 박막의 열처리 공정이 증가함에 따라 PZT 박막의 Pb 원소가 하부전극으로 확산과 Ti층의 산화에 기인한 것으로 사료된다[6].

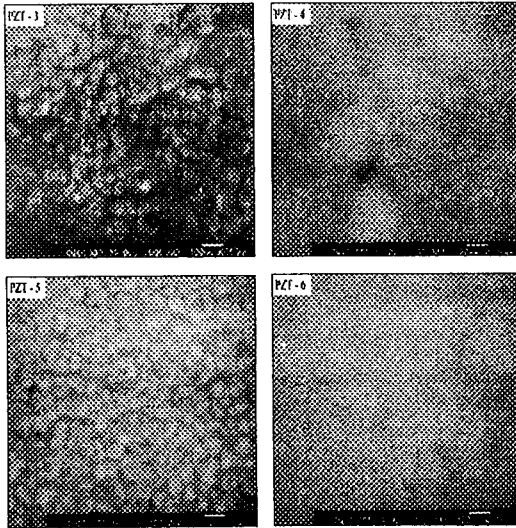


그림 2. PZT 이중층 박막의 표면 미세구조

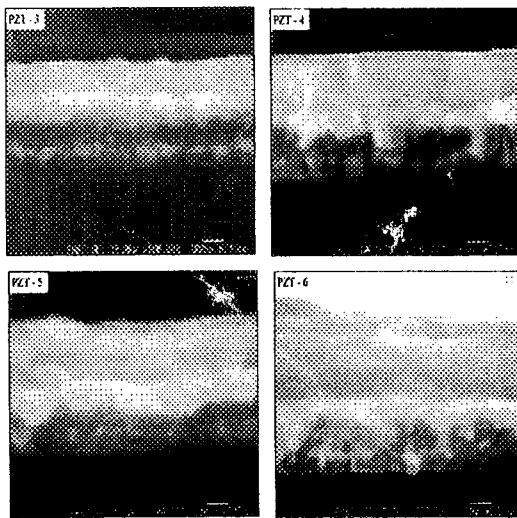


그림 3. PZT 이중층 박막의 단면 미세구조

그림 4는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 코팅한 PZT 이중층 박막의 AES depth profile한 결과의

다. PZT 이중층 박막은 두께 방향으로 PZT(10/90)과 PZT(90/10) 층에 따라 Zr과 Ti 원소의 피크가 일치하고 있으며, PZT 박막의 Pb 원소가 Pt 하부전극으로 일부 확산된 것을 관찰하였다. 또한 PZT 각 계면에 있어서 Zr과 Ti 원소의 분포곡선이 완만하게 변화하는 것으로 보아 PZT 박막의 각 계면에는 일부의 Zr과 Ti 원소의 확산이 이루어진 것으로 사료된다. Ti층내에는 산소가 검출되었으며, 이는 열처리 과정에서 Ti 원소는 out-diffusion하며 이때 공기중의 산소와 SiO<sub>2</sub>층의 산소와 반응하여 Ti oxide층으로 변화된 것으로 사료된다.

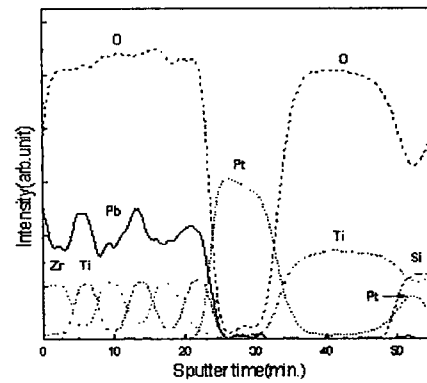


그림 4. PZT 이중층 박막의 AES 분석

그림 5는 PZT 박막과 Pt 하부전극 사이의 계면구조를 자세히 관찰하기 위한 PZT-6 박막의 TEM 분석결과이다. 계면층은 PZT 박막보다 밝은 상을 가지며, 약 5 nm의 두께를 가지고 연속적으로 분포하고 있다. 이러한 계면층은 열처리 과정에서 PZT 박막의 Pb 원소가 Pt층으로 확산함에 의한 것이며, 일반적으로 Pb 원소가 결핍된 Pb(Zr,Ti)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>의 조성을 갖는 것으로 보고되고 있다[7]. 그리고 PZT/Pt 계면에는 직경 3-8 nm의 크기를 가지며, 어두운 상으로 나타난 많은 수의 결정립이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 PZT/Pt 계면층은 페로브스카이트상의 미세 결정립이 Pb 결핍의 pyrochlore matrix상에 불연속적으로 분포하고 있는 것으로 사료된다.

그림 6은 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 유전상수 및 유전손실 특성을 나타낸 것이다.

유전상수는 코팅횟수에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 단일조성의 PZT(10/90) 박막과

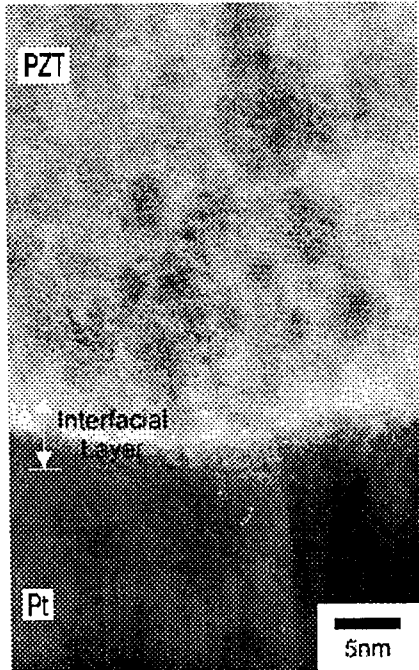


그림 5. PZT/Pt 계면의 TEM 사진

PZT(90/10) 박막에 비해 우수한 높은 유전상수 특성을 나타내었다. 이는 PZT 이중층 박막의 결정 성장시 하부층 PZT 박막이 상부층 PZT 박막의 핵 생성 사이트로 작용함에 따라 pyrochlore 상이 없는 균질하고 치밀한 결정구조를 형성하기 때문으로 사료된다.

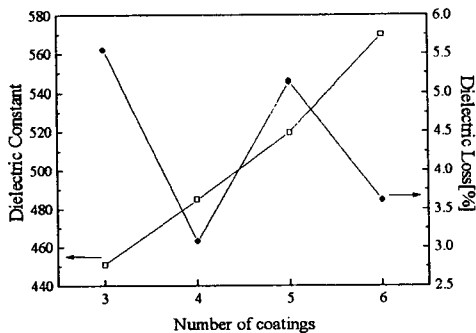


그림 6. PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 유전상수 및 유전손실

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 스퍼 코팅법으로 PZT(10/90)/PZT(90/10) 이중층 박막을 제작하였다. X-선 회절분석 결과, 미반응 물질과 이차상 등은 관찰되지 않았으며, 상부층 PZT 박막의 결정 성장시 하부층의 PZT 박막은 nucleation site로 작용한 것으로 사료된다. PZT/Pt 계면은 열처리 과정중 PZT 박막의 Pb 원소가 하부전극으로 확산함에 의해 형성된 Pb(Zr,Ti)<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 조성의 pyrochlore matrix 상에 페로브스카이트상의 미세 결정립이 불연속적으로 분포하고 있는 것으로 관찰되었다. 코팅횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, PZT-6 박막의 경우 유전상수와 유전손실은 각각 567과 3.6%의 특성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Doi and T. Atsuki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.34, p.5105, 1995
- [2] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35, p.2210, 1996
- [3] Y. Ohya, T. Ito and Y. Takahashi, Sol-Gel Jpn. J. Appl. Phys, Vol.33, p.5272, 1994
- [4] I. Kanno, S. Hayashi, T. Kamade, M. Kitagawa and T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, p.4057, 1993
- [5] S. G. Lee, I. G. Park, S. G. Bae and Y. H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, p.6880, 1997
- [6] S. O. Chung, J. W. Kim, G. H. Kim, and W. J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, p.4386, 1997
- [7] K. Kugimuya, I. Ueda and K. Iizima, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.243, p.179, 1992