

論文2002-39SD-3-1

# Sol-gel 법으로 제작된 $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLT (10)) 박막에서 과잉 Pb 의 효과

## (Effects of Excess Lead Addition on Sol-Gel Derived $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLT (10)) Thin Film)

金成珍\*, 鄭陽喜\*\*, 尹英燮\*

(Sung Jin Kim, Yang Hee Joung, and Yung Sup Yoon)

### 요 약

Sol-gel 법으로 제작한  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$  (PLT (10)) 박막의 구조적 및 전기적 특성에 대한 과잉 Pb 첨가량이 미치는 영향을 조사하였다. DTA 와 X-선 회절분석 결과, 과잉 Pb 첨가량이 7.5 에서 15 mol% 로 증가함에 따라, PLT (10) 박막의 결정화 온도는 감소하였으며, (100) 우선 배향성은 증가하였다. 또한, PLT (10) 박막의 과잉 Pb 첨가량에 따른 전기적 특성을 조사한 결과, 12.5 mol% 의 과잉 Pb 를 첨가한 박막이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 이때, 비유전률과 유전손실은 각각 350 과 0.02 이었고, 100 kV/cm 에서 누설전류밀도는  $1.27 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 이었다. 또한 이력곡선으로부터 구한 잔류분극( $P_r$ ) 과 항전계( $E_c$ ) 는 각각 6.36  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  와 58.7 kV/cm 이었으며,  $\pm 5\text{V}$  의 사각펄스를  $10^9$  회 인가한 후에도 잔류분극값이 초기값의 약 15% 감소하는 비교적 우수한 피로특성을 나타내었다. 이상의 결과로부터, 과잉 Pb 첨가량이 12.5 mol% 인 PLT (10) 박막은 비휘발성 메모리에 응용될 수 있는 매우 유망한 재료임을 알 수 있었다.

### Abstract

In order to study electric properties of  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$  (PLT (10)) films with varying excess lead concentration (7.5, 10, 12.5, 15 mol% excess lead), the PLT films were deposited by sol-gel process. DTA analyses reveal that the crystallization temperature of the precursor powers decreased with increasing amount of excess lead. XRD patterns of PLT reveal pure perovskite structure and the preferred orientation increased with increasing Pb content in the films. With increasing amount of excess Pb, the relative permittivity ( $\epsilon_r$ ) increased and leakage current density at 100 kV/cm transformed  $4.01 \times 10^{-5}$ ,  $2.42 \times 10^{-6}$ ,  $1.27 \times 10^{-6}$ ,  $1.56 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, respectively. In the results of hysteresis loops measured at 166 kV/cm, the remanent polarization ( $P_r$ ) and the coercive field ( $E_c$ ) are 6.36  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 58.7 kV/cm, respectively. (at 12.5 mol% excess Pb) With increasing amount of excess Pb, the remanent polarization for PLT thin film degraded to about 44%, 27%, 15%, 16% of the initial value after  $10^9$  cycles.

\* 正會員, 仁荷大學校 電子材料工學科

(Dept. of Electronic Materials & Device Engineering,  
Inha Univ.)

\*\* 正會員, 麗水大學校 電氣 및 半導體工學科 副教授

(Dept. of Electrical Engineering, Yosu National Univ.)  
接受日字:2000年8月26日, 수정완료일:2002年1月21日

### I. 서 론

현재 반도체 및 정보통신 산업의 발전 속도는 매우 빠르게 가속화되고 있으며, 이에 따라 고기능성을 갖는 재료 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이러한 새로운 고기능 재료중에서, 강유전체는 유전성, 압전성,

초전성 등의 우수한 전기적 특성과 독특한 광학적 특성을 가지고 있어, 메모리소자,<sup>[1]</sup> 적외선 검출소자,<sup>[2]</sup> 전기광학소자<sup>[3]</sup> 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 이들 강유전체들 중  $\text{PbTiO}_3$  에 La 이 첨가된 PLT 박막은 적절한 잔류분극과 항전계, 낮은 누설 전류밀도, 우수한 피로특성을 갖기 때문에 비휘발성 메모리인 NVFRAM (Non-volatile Ferroelectric RAM)<sup>[4]</sup> 과 MFSFET (Metal-Ferroelectric-Semiconductor FET)<sup>[5]</sup> 소자에 응용될 수 있다. 또한, 높은 La 농도를 가질 경우에 2 차 전기광학계수를 가지므로 전기광학소자로 제작할 수 있으며<sup>[6]</sup>, 높은 초전계수와 상대적으로 작은 비유전률 등으로 인해 초전형 적외선 센서<sup>[7]</sup>에 응용할 수 있어 PLT 박막을 이용한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

그러나, 일반적으로 Pb 계 (PZT, PLZT, PLT) 강유전체 박막은 높은 온도에서 열처리되는데, 이 경우에 Pb 의 높은 증기압에 때문에 발생하는 휘발 또는 기판으로의 확산에 기인하여 박막내에 Pb 결핍이 야기되므로, pyrochlore 와 같은 제 2 상이 형성되거나 치밀성을 감소시켜 전기적 및 광학적 성질을 저하시키게 된다.<sup>[8]</sup> 따라서, 이러한 Pb 량을 제어하여 원하는 조성의 박막을 제작하는 것이 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 그러므로 precursor 제작단계에서 소량의 Pb 을 과잉 첨가하게 되는데, 과잉 첨가된 Pb 는 소결 도중에 휘발되는 Pb 원자를 보상하여 제 2 상의 석출을 억제할 뿐만 아니라, 소결시 액상으로 존재하여 박막의 치밀화를 촉진시켜 우수한 전기적 및 광학적 특성을 갖는 Pb 계 강유전체를 제작할 수 있게 한다.<sup>[9]</sup> 또한, 과잉 첨가된 Pb 는 perovskite 상 형성을 촉진시키거나<sup>[10]</sup>, 결정화거동에<sup>[11]</sup> 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 그러나, 국내 외적으로 Pb 결핍에 대한 논쟁은 많이 되고 있는 반면에, 과잉 Pb 에 대한 연구는 그다지 활발하게 연구되고 있지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 장치 의존성이 크지 않고, 조성제어가 용이하며, 기존의 반도체 공정과 병합할 수 있는 sol-gel 방법으로 과잉 Pb (7.5, 10, 12.5, 15 mol%) 가 첨가된 PLT (10) 박막을 제작하여 이에 따른 결정화 거동, 배향성 그리고 격자결함을 토대로 누설전류밀도, 강유전성, 피로특성 등의 전기적 특성을 조사하여, 과잉 Pb 첨가량의 최적화와 이를 토대로 PLT (10) 박막의 비휘발성 메모리 응용에 대한 가능성을 연구하였다.

## II. 실험방법

본 연구에서는 sol-gel 법으로 PLT(10) 박막을 제작하였다. 출발물질로는  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Strem),  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$  (Alpha)를 사용하였다. 용매와 안정화제로 acetic acid (Acros)를 사용하였고, 점도 조절과 기판에 대한 습윤성 (wettability) 을 향상시키기 위해 n-propanol (Acros) 을 첨가하였다. 출발물질로 사용되는 알콕사이드는 공기중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 질소 분위기의 glove box 내에서 조성에 해당하는 양을 칭량한 후, clean bench 내에서 용액을 제작하였다. 박막은 clean bench 내에서 회전도포기 (ABLE, AM-4096) 를 사용하여 500rpm 에서 5초, 3000rpm 에서 40초간 회전시켜 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 형성시켰다. 코팅이 끝나면 110°C 와 450°C 에서 각각 15분, 5분간 건조시키고 다시 코팅하는 방법을 사용하였다. 그 후, 650°C 에서 30분간 열처리하여 박막의 제작을 완료하였다.<sup>[12,13]</sup> 최종적으로 제작된 PLT (10) 박막의 두께는 약 0.6 μm 이었으며, 전기적 특성을 조사하기 위해 직경 0.2mm 의 Ag 를 thermal evaporator 로 증착시켜 평판구조의 캐패시터를 제작하였다.

과잉 Pb 에 따른 유기물의 분해온도 및 결정화 온도를 조사하기 위해서 DTA (Differential Thermal Analysis, TA Instrument, Thermal Analysis 2000) 분석을 실시하였다. 제작된 PLT (10) 박막의 결정화 특성은 X-Ray Diffractometer (PHILIPS PW 3020, CuKα) 를 이용하여 분석하였으며, 박막의 두께는 ellipsometer (PLASMOS, SD 2300) 와 SEM 을 이용하여 구하였다. 유전특성과 누설전류밀도는 각각 LCR meter (Stanford Research, SR 720) 와 Parameter Analyzer (HP4145B) 를 이용하여 측정하였으며, RT66A Standardized Ferroelectric Test System (Radiant Technologies) 을 이용하여 PLT (10) 박막의 이력곡선과 피로현상을 측정하였다.

## III. 결과 및 논의

7.5~15 mol% 의 과잉 Pb 를 갖는 PLT (10) 건조 gel 의 열분해 거동을 조사하기 위해서 0.4 M 코팅용액을 80°C 에서 건조시킨 후, 10°C/min 의 승온속도로

공기중에서 DTA 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 1 (a) 에 나타내었다. 모든 건조된 gel 의 DTA 분석은 거의 동일한 양상의 흡열과 발열 peak 를 나타내었다. 90 °C 부근에서 나타난 약한 흡열 peak 는 건조 후 입자 내부에 남아 있는 수분 및 알코올류의 휘발에 의한 것이며, 310 °C 부근에서 나타난 발열 peak 는 금속유기화합물의 분해에 의한 것으로 생각된다. 또한, 400 °C 부근에서의 발열 peak 는 비정질에서 fluorite 또는 pyrochlore 상으로 상변화에 기인한 것이며, 500 °C 부근의 약한 발열 peak 는 perovskite 상으로의 결정화 때문인 것으로 생각된다. Fig. 1 (b) 는 DTA 분석을 근거로 하여, 과잉 Pb 첨가량에 대한 결정화 온도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1 (b) 에서 보듯이, 과잉 Pb 첨가량이 7.5 에서 15 mol% 로 증가함

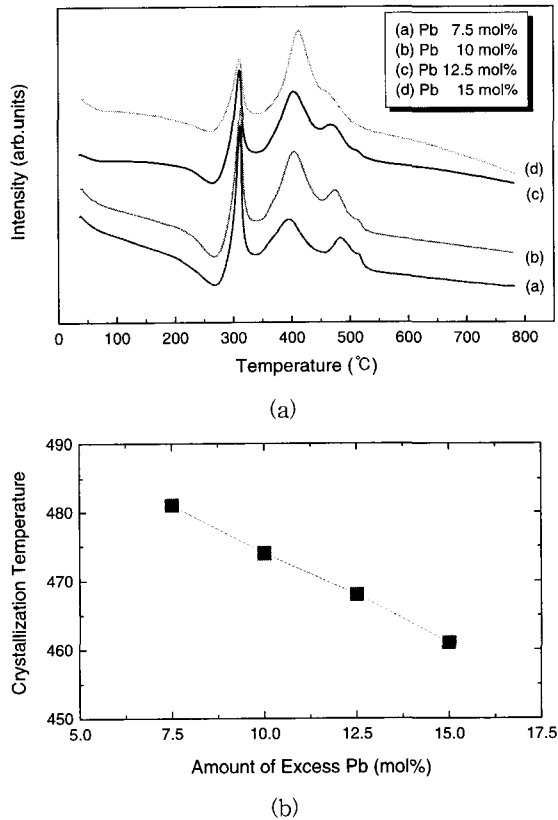


그림 1. (a) 80 °C 에서 건조된 PLT (10) gel 의 DTA 곡선과 (b) 결정화 온도와 과잉 Pb 첨가량의 관계  
 Fig. 1. (a) DTA curves of PLT (10) gel dried at 80 °C, and (b) relationship between crystallization temperature and amounts of excess Pb.

에 따라, 결정화온도는 약 480 °C 에서 460 °C 로 약 20 °C 정도 감소되었다. 이러한 경향은 T. Hirano 등<sup>[10]</sup>이 PLZT gel 의 DTA 분석을 이용하여 보고한 경향과 유사한 결과를 나타내는 것으로 과잉된 Pb 가 증가됨에 따라 이온화 에너지가 큰 Pb 가 gel 내에서 증가되므로 결정화 온도가 감소되어지는 것으로 생각되고 있다.

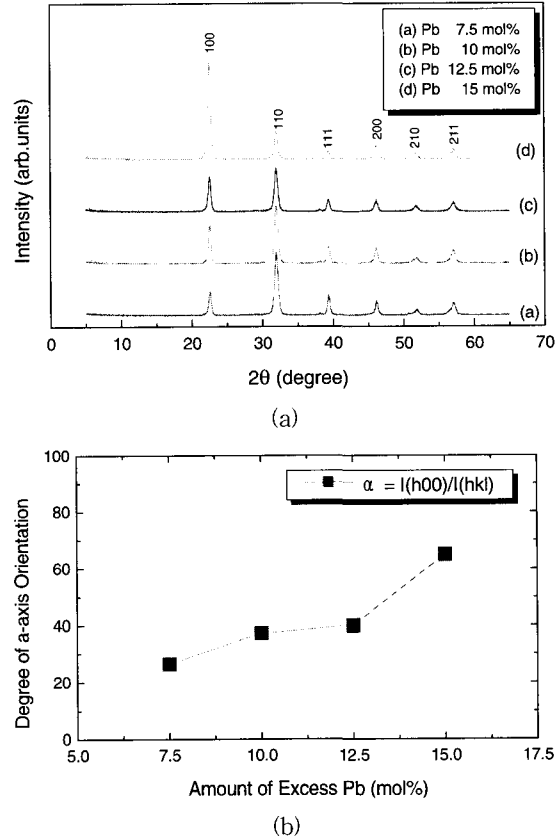


그림 2. (a) 과잉 Pb 첨가량에 따른 PLT (10) 박막의 XRD 패턴과 (b) a-축 배향성  
 Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) degree of a-axis orientation of PLT (10) thin films as a function of amount of excess Pb.

Fig. 2 (a) 는 7.5 에서 15 mol% 까지의 과잉 Pb 가 첨가된 PLT (10) 박막의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, PLT (10) 박막의 X-선 회절 분석에서 나타난 peak 들과 JCPDS data 를 비교한 결과, 제작된 모든 박막은 단일 perovskite 상임을 확인할 수 있었다. 그러므로, 본 연구에서 선택한 Pb 과잉 첨가 영역에서는 pyrochlore 상의 생성 없이 완전한 perovskite 상이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. Fig.

2(b) 는 X-선 회절 분석으로부터, (h00) 과 (hkl) peak 사이의 합산 강도비율에 대한 과잉 Pb 첨가량의 의존성을 나타낸 것이다. 이때 합산 강도의 비율은  $a = I(h00)/I(hkl)$  으로 정의하였다. 과잉 Pb 첨가량이 7.5 에서 12.5 mol% 까지 증가됨에 따라, (100) 배향성이 점진적으로 증가되나, 15 mol% 과잉 첨가시에는 a-축 배향성이 40% 에서 65% 까지 약 25% 정도 급격하게 증가되었다. 이는 Pb 계 강유전체가 perovskite 상으로 결정화되기 시작하는 곳이 강유전체와 Pt 층 사이의 계면인데, 과잉 Pb 첨가량이 증가됨에 따라 Pb 는 Pt 기판으로 확산하여 계면 부근에 상대적으로 더 많은 강유전체의 핵이 형성되므로 Pb 계 강유전체 박막이 (100) 방향으로 우선 배향한다는 Z. J. Wang<sup>[14]</sup> 등이 보고한 내용과 일치하는 것이다.

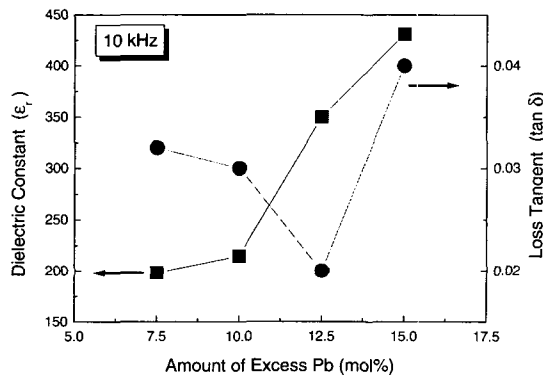
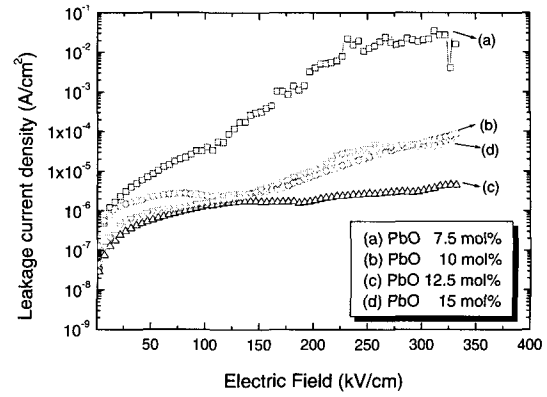


그림 3. 과잉 Pb 첨가량에 따른 PLT (10) 박막의 비유전률과 유전손실

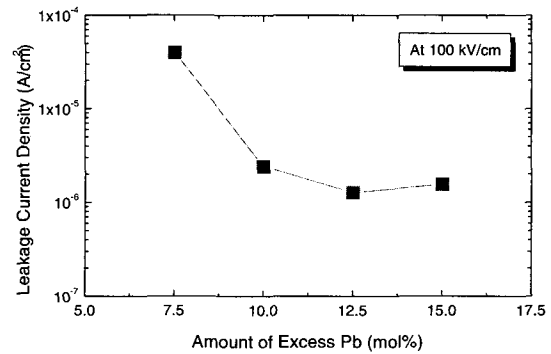
Fig. 3. Plots of relative permittivity and loss tangent of PLT (10) thin films as a function of amount of excess Pb.

LCR meter 를 이용하여 10 kHz 의 주파수에서 측정 한 과잉 Pb 첨가량에 따른 유전특성을 Fig. 3 에 나타 내었다. 과잉 Pb 첨가량이 7.5 에서 15 mol% 로 증가 됨에 따라 비유전률은 200 에서 430 으로 증가하는 추세를 나타내었다. 이러한 과잉 Pb 에 따른 비유전률의 증가는 제작된 박막의 배향성에 기인되는 것으로 생각 된다. I. Ueda<sup>[15]</sup> 등은  $\text{PbTiO}_3$  박막의 경우, a-축 배향 된 박막의 비유전률은 290 으로 c-축 배향된 박막의 70 에 비해 상당히 큰 값을 나타냄을 보고하였다. 따라서,  $\text{PbTiO}_3$  와 결정구조가 유사한 PLT 도 역시 (100) 배향성 즉 a-축 배향성이 증가됨에 따라 비유전률이 증가된 것으로 생각된다. 유전손실 ( $\tan \delta$ ) 은 과잉된

Pb 가 7.5, 10, 12.5 15 mol% 로 증가됨에 따라 0.32, 0.03, 0.02, 0.04 로 변화되었다.



(a)



(b)

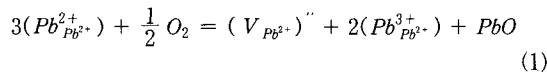
그림 4. (a) 인가된 전계와 (b) 과잉 Pb 첨가량에 따른 PLT (10) 박막의 누설전류밀도

Fig. 4. Leakage current densities of PLT (10) thin films as a function of applied electric field [(a)] and amount of excess Pb [(b)].

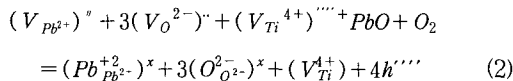
강유전체 박막을 메모리 소자에 응용시 고려할 중요한 인자중의 하나가 누설전류 특성이다. 누설전류가 증가되면 소비전력이 증가하고, 소자에 인가되는 전기장의 제한 등의 문제가 발생하므로 누설전류의 감소는 매우 중요하다.<sup>[16]</sup> PLT 박막의 경우, PZT 에 비해 누설전류특성이 양호하다고 알려져 있는데, 그 이유는 PZT 는 PbO 의 휘발성 때문에 A-site (PZT 에서 Pb site) 공공들의 이온화에 의해 홀 (hole) 들이 생성됨으로써 전기전도도가 증가하기 때문이다. 그러나 PLT 의 경우 La(+3) 이 doping 되어 A 자리인  $\text{Pb}^{2+}$  로 들어감에 따라 박막에서의 전기적 중성을 유지하기 위하여 공공의 생성이 억제되므로, 박막내의 자유캐리어의 수

가 감소하기 때문에 전기전도도가 감소되는 것으로 보고되고 있다.<sup>[17]</sup> 그러나 과잉 Pb의 첨가량의 변화가 PLT 박막의 누설전류특성에 어떠한 영향을 미치는가는 거의 보고되고 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 과잉 Pb량이 누설전류특성에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위해, Parameter Analyzer (HP4145B)를 이용하여 누설전류특성을 조사하였다.

Fig. 4(a)는 과잉 Pb의 첨가량의 변화에 따른 PLT(10) 박막의 인가된 전기장에 대한 누설전류밀도를 나타낸 것이며, Fig. 4(b)는 100 kV/cm에서 측정된 과잉 Pb 첨가량에 따른 누설전류밀도를 나타낸 것이다. 100 kV/cm에서 측정된 누설전류밀도는 과잉 Pb 첨가량이 7.5, 10, 12.5, 15 mol%로 증가함에 따라 각각  $4.01 \times 10^{-5}$ ,  $2.42 \times 10^{-6}$ ,  $1.27 \times 10^{-6}$ ,  $1.56 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>로 변화되었으며, 특히, Pb가 12.5 mol% 과잉 첨가된 박막은 333 kV/cm의 전계에서도 절연파괴 현상이 발생되지 않았다. 이러한 과잉 Pb 첨가량에 따른 누설전류밀도의 변화는 S. Aggarwal<sup>[18]</sup> 등이 보고한 것으로 설명할 수 있는데, Pb가 결핍될 경우에는 식 (1)에 나타낸 것처럼, Pb<sup>2+</sup> 이온이 산소원자와 결합하여 휘발되면서 Pb 공공과 Pb<sup>3+</sup> 이온을 형성시킨다.



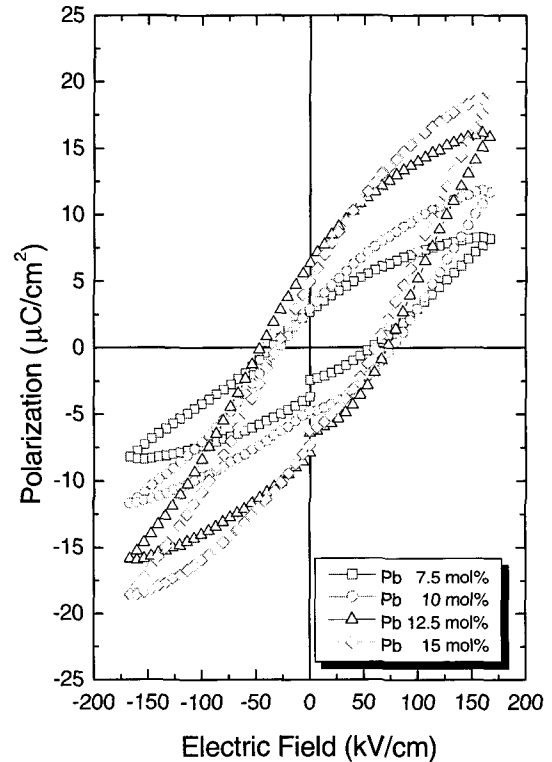
이때 산화된 Pb<sup>3+</sup> 이온은 홀을 갖게 되어 박막내에 전도캐리어의 농도를 증가시키므로 누설전류밀도는 증가된다. 그러나 과잉 Pb가 너무 과량으로 첨가되면, 제 2상(PbO)의 형성 또는 식 (2)에서 표현된 것처럼, octahedral site 공공을 갖는 perovskite 구조를 형성한다.



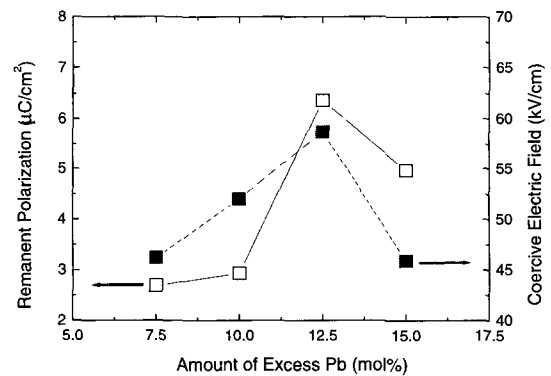
이 경우에 Ti 공공과 관계되는 음전하를 보상하기 위해서 4개의 홀들이 발생된다. 따라서, 과잉 Pb가 너무 과량으로 첨가된 박막의 누설전류밀도는 이상의 기구에 의해서 발생하는 홀들 뿐만 아니라 입계에서 편석된 제 2상의 형성 때문에 다시 증가되는 것으로 생각된다.

Fig. 5(a)는 7.5에서 15 mol%의 과잉 Pb 첨가량을 갖는 PLT(10) 박막의 이력곡선을 나타낸 것이며,

Fig. 5(b)는 166 kV/cm에서 측정된 과잉 Pb 첨가량의 변화에 따른 잔류분극(P<sub>r</sub>)과 항전계(E<sub>c</sub>)를 나타낸 것이다.



(a)



(b)

그림 5. 과잉 Pb 첨가량에 따른 PLT(10) 박막의 (a) hysteresis 곡선과 (b) 잔류분극(P<sub>r</sub>)과 항전계(E<sub>c</sub>)

Fig. 5. (a) Hysteresis loops and (b) remnant polarization (P<sub>r</sub>) and coercive field (E<sub>c</sub>) of PLT(10) thin films as a function of amount of excess Pb.

7.5 와 10 mol% 의 과잉 Pb 가 첨가된 PLT (10) 박막의 강유전특성이 12.5 mol% 의 과잉 Pb 가 첨가된 PLT (10) 박막에 비해서 현저하게 저하됨을 볼 수 있다. 이는 분극이 Pb 이온과 관계되는 산소결함의 변위에 의존하기 때문에, Pb 결핍이 분극량에 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 12.5 mol% 의 과잉 Pb 를 갖는 PLT (10) 박막의 잔류분극 ( $P_r$ ) 과 항전계 ( $E_c$ ) 는 각각  $6.36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  과  $58.7 \text{ kV}/\text{cm}$  로 비교적 우수한 강유전성을 나타내었다. 반면에, 15 mol% 의 과잉 Pb 를 갖는 PLT (10) 박막의 최대분극값은 12.5 mol% 의 과잉 Pb 를 갖는 박막보다 큰 반면, 잔류분극의 값은 오히려 작다. 이에 대한 원인은 A. Aoki 등<sup>[19]</sup> 이 보고한 (100) 배향성의 급격한 증가와 S. Aggarwal 등<sup>[18]</sup>에 의해서 보고된 dielectric leakage 에 의한 복합적인 기여 때문이라고 생각된다.

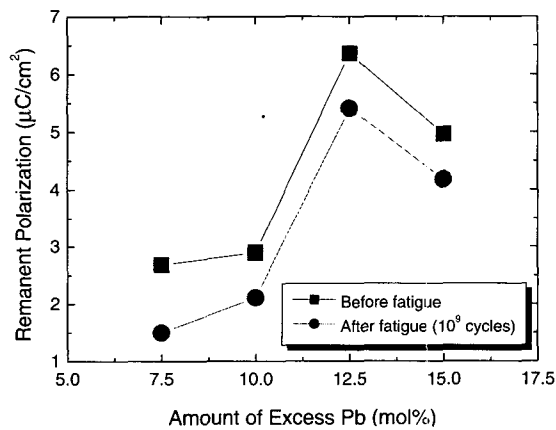
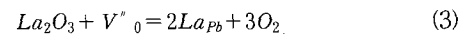


그림 6. 과잉 Pb 첨가량에 따른 PLT (10) 박막의 피로 특성

Fig. 6. Fatigue characteristics of PLT (10) thin films as a function of amount of excess Pb.

강유전체 박막을 비휘발성 메모리에 응용할 경우, 반복되는 읽기/쓰기 횟수가 증가함에 따라 전기적 스트레스를 받은 강유전체 박막의 분극량과 축전용량 등의 분극 손실이 감소되는 피로현상이 가장 중요한 문제로 대두되고 있다. 따라서, 강유전체 박막에 대한 피로특성의 연구는 비휘발성 메모리 응용에 필수적이다. Fig. 6 은 과잉 Pb 첨가량의 변화에 따른 PLT (10) 박막의 피로특성을 연구하기 위해,  $\pm 5\text{V}$  의 사각펄스 (square pulse) 를  $10^9$  회 만큼 인가한 후, 피로전과 후의 잔류분극을 나타낸 것이다.

강유전체 박막의 피로발생기구는 domain wall 의 pinning<sup>[20]</sup> 또는 Pb 계 강유전체 박막에서 고온 소결시 PbO 의 높은 휘발성 때문에 발생하는 산소공공이 허부전극과 강유전체 박막 사이의 계면에 축적되어 분극을 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>[21]</sup> 산소공공에 기인한 피로현상을 개선시키기 위해서는 산소공공의 생성을 최소화시켜야 하는데, 이러한 산소공공의 생성을 억제시키는 방법중의 하나가 도너 (donor) 를 첨가시키는 것이다. PLT 박막은  $\text{PbTiO}_3$  에 La 을 donor-dopant 로서 첨가한 것으로, 식 (3) 에서 표현되어진 것처럼 산소공공 생성을 억제시킬 수 있다.<sup>[22]</sup>



따라서 기존에 도너 도핑을 하지 않는 Pb 계 강유전체 박막에 비해 우수한 피로특성을 보인다고 보고되고 있다. Pb 가 7.5, 10, 12.5, 15 mol% 로 과잉 첨가됨에 따라  $10^9$  회의 분극반전 후에 각각 잔류분극의 감소량은 44 %, 27 %, 15 %, 16 % 로 피로특성이 상당히 개선되는 경향을 나타내었다. 이것은 과잉으로 존재하는 Pb 원자들이 휘발되어지는 Pb 원자들을 보상하므로 산소공공의 농도를 감소시키기 때문인 것으로 보인다.

#### IV. 결론

Acetate 계 precursor 를 이용한 sol-gel 법으로 과잉 Pb 첨가량이 7.5 에서 15 mol% 인 PLT (10) 박막을 제작하여, 구조적 및 전기적 특성에 대한 과잉 Pb 첨가량이 미치는 영향을 조사하였다. 건조 gel 의 열분해 거동을 조사하기 위해 DTA 분석을 한 결과, 과잉 Pb 첨가량이 증가할수록 이온화 에너지가 큰 Pb 가 증가되어 결정화온도는 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PLT (10) 박막의 X-선 회절 분석 결과, 과잉 Pb 첨가량이 증가됨에 따라, (100) 배향성이 증가되었다. 10 kHz 의 주파수에서 비유전률은 과잉 Pb 첨가량이 증가됨에 따라 200 에서 430 으로 증가되는 경향을 나타내었으며, 누설전류밀도는 7.5 에서 12.5 mol% 까지 과잉 Pb 가 첨가된 박막에서는 감소되었으나, 15 mol% 의 과잉 Pb 가 첨가된 경우, 다시 증가되는 양상을 보였다. 과잉 Pb 가 12.5 mol% 첨가된 PLT (10) 박막의 이력곡선측정 결과,  $166 \text{ kV}/\text{cm}$  의 전계에서 잔류분극과 항전계는 각각  $6.36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  과  $58.7 \text{ kV}/\text{cm}$  로

비교적 우수한 강유전성을 나타내었다. 비휘발성 메모리 응용에 가장 중요한 문제중의 하나로 제기되고 있는 피로특성을 조사하기 위해  $\pm 5V$  의 사각펄스를  $10^9$  회 인가한 후에 피로현상 전, 후의 잔류분극의 변화를 조사하였다.  $10^9$  회의 분극반전 후에, 피로특성은 과잉 Pb 첨가량이 증가됨에 따라 상당히 개선되는 경향을 나타내었으며, 특히 12.5 와 15 mol% 과잉 Pb 가 첨가된 박막의 잔류분극의 감소량은  $10^9$  회 이후에도 약 15% 정도로 상당히 양호한 피로특성을 나타내었다. 본 실험결과를 통하여 acetate 계 precursor 을 이용하여 제작한 PLT (10) 박막은 Pb 가 12.5 mol% 과잉 첨가될 경우, 최적의 전기적 성질을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었으며, 이 경우, PLT (10) 박막은 비휘발성 메모리에 응용할 수 있는 매우 유망한 물질이라고 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] C. P. De Araujo, J. F. Scott and G. W. Taylor, "Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties", *Gordon and Breach Publishers, Amsterdam*, pp. 1~8, 1996.
- [2] Seong Jun Kang, Vladimir B. Samoilov and Yung Sup Yoon, "Low-Frequency Response of Pyroelectric Sensors", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 45, no. 5, pp. 1255~1260 (1998).
- [3] Seong Jun Kang and Yung Sup Yoon, "Optical and Electric Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Thin Films with Various Lanthanum Concentrations". *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 4459~4465, 1997.
- [4] H. Maiwa, Noboru Inchinose and Kiyoshi Okazaki, "Electrical Properties of (Pb,La)TiO<sub>2</sub> Thin Film Capacitors Prepared by Sol-gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 6227~6234, 1994.
- [5] Su Jae Lee, Min Su Jang, Chae Ryong Cho, Kwang Yong Kang and Seok Kil Han, "Electrical Properties of Lead Lanthanum Titanate Thin Film Capacitors Prepared by Sol-gel Methode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 6133~6138, 1995.
- [6] Robert W. Schwartz, Bruce A. Tuttle, Daniel H. Doughty, Cecil E, "Preparation and Characterization of Chemically Derived (Pb,La)TiO<sub>3</sub> Thin Films" *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectric ad Frequency Control.*, vol. 38, pp. 677~682, 1991.
- [7] Kenji Iijima, Koichi Niihara "Phase Transition and Pyroelectric Properties of La-Modified PbTiO<sub>3</sub> Thin Film" *Mat. Res. Soc. Symp.*, Proc. vol. pp. 453~458, 1998.
- [8] Byung Moo Song and Doh-Yeon Kim, "Effect of Excess PbO The Densificaion of PLZT ceramics", *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 72, pp. 833~836, 1989.
- [9] G. S. Snow, "Elimination of Porosity in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramic by Liquid-phase Sintering", *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 57, pp. 272, 1974.
- [10] T. Hirano, M. Kawai, H. Suzuki and S. Kanko, "Effect of Excess Lead Addition on Processing of Sol-gel Derived Lanthanum-modified Lead Zirconate Titanate Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 5354~5357, 1999.
- [11] M. Alguero, M. L. calzada, E. Snoeck and L. Pardo, "Microstructure Ferroelectric Properties Relationship in Sol-gel Prepared Lanthanum Modified Lead Titanate Thin Film", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 19, pp. 1501~1505, 1999.
- [12] Seong Jun Kang, Dong Hoon Chang and Yung Sup Yoon, "Characteristics of PLT Thin Films Various Pb/La Ratios", *Superficies y Vac.*, vol 9, pp. 150~153, 1999
- [13] 강성준, 정양희, 윤영섭, "Pb/La 조성에 따른 (Pb,La)TiO<sub>3</sub> 박막의 특성", *전자공학회 논문지*, 제36권 D편, 제1호, 29~37 쪽, 1999년 1월
- [14] Z. J. Wang. R. Maeda and K. Kikuchi. "Effect of Pb Content on Electric Properties of Sol-gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films Prepared by Three-step Heat-treatment Process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 5342~5345, 1999.

- [15] I. Ueda. *New Ceramic*. pp. 75. 1993.
- [16] K. Koyama. T. Sakuma. S. Yamamichi. H. Watanabe, H. Aoki. S. Ohya. Y. Miyasaka and T. Kikkawa, "A Stacked Capacitors with  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  for 256M DRAM", *IEDM Tech Digit.*, pp. 823~826, 1991.
- [17] H. Maiwa and N. Ichinose, "Dielectric Properties of  $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$  Thin Films by Multiple-Cathode Sputtering and Its Application to Dynamic Random Access Memory Capacitor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 4976, 1996.
- [18] S. Aggarwal. S. Madhkar. B. Nagaraj. I. G. Jenkins and R. Ramesh "Can Lead Nonstoichiometry Influence Ferroelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Film?", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75. pp 716~718, 1999.
- [19] K. Aoki, Y. Fukada, K. Numata and A. Nishimura "Dielectric Properties of (100) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-gel Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 5155~5158, 1994.
- [20] A. Thomas and D. Dearson, "Aging of Pizeoelectric Barium Titanate", *IEEE 6 th International Symposium on Applications of Ferroelectric*, pp. 111, 1986.
- [21] I. K. Yoo and S. B. Desu, "Ferroelectric Parameters of Lead Zirconate Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp., Proc.* vol. pp. 323~328, 1992.
- [22] M. V. Raymond, J. Chen and D. M. Smyth, "Degradation of Ferroelectric Thin Films : A Defect Chemistry Approach", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 5, pp. 73~78, 1994.

---

 저 자 소 개
 

---

## 金 成 珍(正會員)

1973년 9월 18일생. 1999년 2월 : 강원대학교 재료공학과 졸업(B.S.). 2001년 2월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 2001년 2월~현재 : 삼성전자. <주관심분야 : 강유전체 박막 및 초전형 적외선 센서>

## 鄭 陽 晞(正會員)

1960년 12월 25일생. 1983년 2월 : 단국대학교 응용물리학과 졸업(B.S.). 1985년 8월 : 인하대학교 응용물리학과 졸업(M.S.). 1993년 2월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업(Ph. D.). 1988년~1995년 : LG 반도체 선임연구원. 1995년~현재 : 국립여수대학교 전기 및 반도체공학과 부교수. <주관심분야 : 반도체 재료 및 공정, 강유전체 박막>

## 尹 英 燮(正會員)

1952년 9월 7일생. 1975년 2월 : 서울대학교 금속공학과 졸업(B.S.). 1977년 2월 : 한국과학기술원 재료공학과 졸업(M.S.). 1988년 12월 : U.S.C. 전자공학과 졸업(Ph.D.). 1987년 3월~1988년 5월 : Oklahoma State University 대우교수. 1988년 12월~1989년 6월 : UCLA Device Research Lab. 연구원. 1989년 8월~1992년 2월 : 삼성 전자 기흥반도체연구소 수석연구원. 1992년 3월~현재, 인하대학교 전자·전기·컴퓨터공학부 교수. <주관심분야 : ULSI DRAM을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW Device>