

論文2003-40SD-9-1

1,3-Propanediol 을 이용해 제작된 PZT(30/70) 후막의 전기적 및 강유전 특성에 관한 연구

(A Study on the Electric and Ferroelectric Properties of PZT(30/70) Thick Film Prepared by Using 1,3-Propanediol)

宋金錫*, 張東勳*, 姜聲俊**, 尹英燮***

(Kum Suck Song, Dong Hoon Chang, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

요약

Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 1,3-propanediol 을 이용해 sol-gel 법으로 제작한 PZT(30/70) 후막의 구조적 및 전기적, 강유전 특성에 대하여 조사하였다. 열처리 공정은 열 응력 (thermal stress) 를 줄이기 위해 RTA 를 사용하였고, 최종적으로 650°C 의 로 (furnace) 에서 어닐링하였다. SEM 분석 결과 1회 코팅에 330 nm 의 두께를 얻었으며, 3회 코팅으로 약 1 μm 정도의 두께를 얻었다. C-D 측정결과, 1 kHz 에서 비유전률과 유전손실은 각각 886 과 0.03 이었다. C-V 곡선은 좌우 대칭인 나비모양을 나타내었다. 누설전류밀도는 200 kV/cm 에서 $1.23 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 이었으며, 이력곡선으로부터 구한 잔류분극 (P_r) 과 항전계 (E_c) 는 각각 33.8 μC/cm² 과 56.9 kV/cm 이었다. 결론적으로 본 연구에서 제작된 PZT(30/70) 후막은 우수한 강유전 및 전기적 특성을 보였다.

Abstract

We have evaluated structural and electric, ferroelectric properties of PZT(30/70) thick film prepared by using 1,3-propanediol based sol-gel method on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. Rapid thermal annealing (RTA) is used to reduce the thermal stress and final furnace annealing is processed at 650°C. As the results of SEM analysis, we find that we get 350 nm in thickness for one coating and 1 μm for three times of coating. In the results of C-D analysis at 1 kHz, dielectric constant (ϵ_r) and dissipation factor were 886 and 0.03, respectively. C-V curve is shaped as a symmetrical butterfly. Leakage current density at 200 kV/cm is $1.23 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ and in the results of hysteresis loops measured at 150 kV/cm, the remnant polarization (P_r) and the coercive field (E_c) are 33.8 μC/cm² and 56.9 kV/cm, respectively. PZT(30/70) thick film exhibits relatively good ferroelectric, electric properties.

Keyword : PZT, Sol-gel, ferroelectric, trict film

* 正會員, 仁荷大學校 電子工學科
(School of Electronic & Electrical Engineering, Inha Univ.)

** 正會員, 麗水大學校 半導體·應用物理學科
(Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Yosu

National Univ.)

*** 正會員, 仁荷大學校 電子電氣工學部 電子工學科
(School of Electronic & Electrical Engineering, Inha Univ.)

接受日字:2002年9月11日, 수정완료일:2003年8月7日

I. 서론

강유전체는 일반적으로 압전성과 초전성을 동시에 가지며, 상전이 온도 이하에서는 강유전상 (ferroelectric phase) 을 나타내고 상전이 온도 이상에서는 상유전성 (paraelectric phase) 을 나타낸다. 1980년대 이래로 지금까지 미소전자소자 분야에서 $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT) 등의 페로브스카이트 산화물 박막의 응용이 많은 관심을 끌어왔다¹⁻³⁾. 그 중에서 PZT 박막은 비휘발성 메모리 (nonvolatile memory), 디커플링 캐패시터(decoupling capacitor), 적외선 센서 (infrared sensor), 그리고 마이크로 액츄에이터 (micro actuator) 등 여러 분야에 응용되고 있다⁴⁻⁶⁾. 또한, PZT 는 조성에 따라 그 응용 분야가 달라져 Ti-rich (tetragonal) 영역에서는 높은 분극값과 낮은 유전상수, 그리고 낮은 유전손실을 나타내어 비휘발성 메모리와 초전소자 (pyroelectric devices) 에 적합하고, Zr-rich (rhombohedral) 과 MPB (50/50) 영역에서는 높은 유전상수와 낮은 항전계를 나타내어 압전소자 (piezoelectric devices) 에 적합한 것으로 보고되고 있다⁷⁾.

이러한 PZT 의 응용 분야 중에서 초전형 적외선 센서는 강유전체의 온도 변화에 따른 자발분극의 변화 때문에 발생하는 초전효과 (pyroelectric effect) 를 이용하는 것으로, 응답속도가 빠르고 상온에서도 사용이 가능하다. 초전 재료의 응답의 고속화를 위해서는 감지 물질의 두께가 얇아져야 하지만, 두께가 감소함에 따른 기판과 주위로의 열 손실이 증가하므로 최적의 특성을 얻기 위해서는 수 μm 의 두께가 요구된다⁸⁾. 센서 소자의 구현을 위한 후막 형성 방법에는 sputtering 과 MOCVD 법 등이 있으나 이러한 방법을 이용해 양질의 후막을 얻기 위해서는 많은 증착 시간과 고 비용이 요구되며, sol-gel 법을 이용할 경우 장치의 조성이 적고 조성제어가 용이하며 경제적이라는 장점이 있지만, 많은 코팅 횟수가 요구되므로 다층 코팅으로 인한 불순물과 응력 (stress) 의 증가로 균열 (crack) 이 발생하기 쉽다. 일반적으로 sol-gel 법을 이용해 후막을 제작하기 위해서는 코팅 횟수를 줄이면서도 치밀하고 두꺼운 막을 증착 할 수 있는 방법이 모색되어야 한다.

Sol-gel 법을 이용한 PZT 후막 제작에는 2-methoxyethanol, acetic acid, 1,3-propanediol 등이 사

용되고 있다⁹⁻¹²⁾. 이중 2-methoxyethanol 시스템으로 준비된 PZT 막은 균열이 없는 막을 제조하기 위해서 1회 코팅에 $0.1 \mu m$ 두께 이하로 한정되며, 초산 시스템을 이용하는 경우에도 실리콘 기판 위에서 단일 층을 만드는 것은 $200nm$ 로 한계가 있다. 이에 반해 1,3-propanediol 시스템을 이용한 경우 1회 코팅에 $0.5 \mu m$ 이상의 두께를 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 1,3-propanediol 시스템을 이용한 새로운 sol-gel 법을 통하여 후막을 필요로 하는 소자에의 적용을 위한 균열없는 PZT(30/70) 후막을 제작하였으며, 제작된 PZT(30/70) 후막의 전기적 및 유전 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정방법

용액 제조 방법은 <Fig. 1> 에 나타내었다. 출발 물질은 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, $Ti(O-iC_3H_7)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$ (70% in propopanol) 를 사용하였다. 초산 (acetic acid) 을 금속 알콕사이드 (metal alkoxide) 의 안정화제 (stabilizer) 로 사용하였고, 점도의 조절과 기판에 대한 wettability 의 향상을 위해 n-propanol 과 1,3-propanediol 를 이용하였다. 출발물질로 사용되는 alkoxide 는 공기중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 질소 분위기의 글로브 박스 (glove box) 내에서 조성에 해당하는 양을 칭량한 후, 클린 벤치 내에서 용액을 제작하였다. Pb 용액의 경우, 건조나 어닐링 같은 열처리 과정 중 Pb 휘발로 인한 Pb 부족 때문에 파이로클로로 (pyrochlore) 상이 생기는 것을 막기 위해 Pb (12.5%) 를 과잉 첨가하였다. Zr n-propoxide, Ti isopropoxide 에 초산과 n-propanol 을 섞은 후, 상온에서 stirring 하여 용액을 만들었다. 각각 제작된 용액들을 섞은 다음 5분간 stirring 한 후, 다시 초산 n-propanol 을 첨가하여 $80^\circ C$ 에서 30 min 동안 stirring 하였다. 가수분해를 일으키기 위해 상온으로 냉각된 용액에 증류수를 첨가하고 4시간 동안 stirring 시킨 후 1,3-propanediol 을 첨가하여 최종적으로 0.6M 의 PZT 코팅 용액을 만들었다.

제작된 코팅 용액은 Pt/TiO_x/SiO₂/Si 기판 위에 스핀 코팅 (spin coating) 법을 이용하여 증착 시켰다. 우선 4000rpm 에서 30sec 동안 코팅하여 씨앗층 (seed layer) 역할을 하는 층을 만들고 코팅된 박막내의 유기물의 탈리를 위해 $350^\circ C$ 에서 15min 간 건조시킨 후,

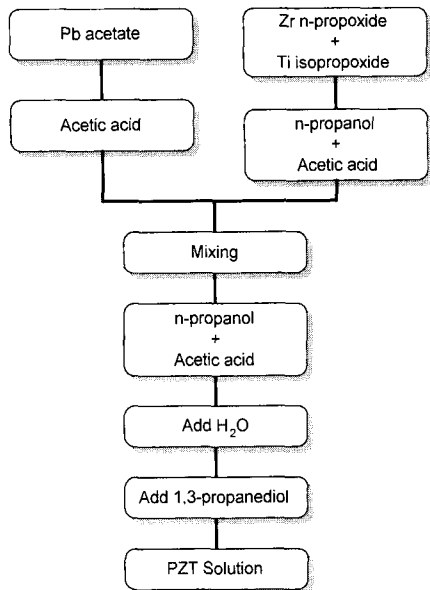


그림 1. PZT 용액 제조 공정
Fig. 1. Fabrication process used for PZT solution.

열 응력을 줄이기 위해 600°C 산소 분위기에서 RTA를 이용해 선어닐링 (pre-annealing) 시켰다. 그 위에 3차례에 걸쳐 500 rpm 에서 5 초와 2000 rpm 에서 30 초 동안 스핀 코팅과 건조, 선어닐링 (pre-annealing) 을 반복한 후, 로 (furnace) 를 이용해 650°C 에서 최종 어닐링 시켰다. 최종적으로 제작된 PZT(30/70) 후막의 두께는 약 1μm 이었다. 전기적 특성을 조사하기 위하여 직경 0.2mm 의 Pt 를 스퍼터링 (sputtering) 방법으로 증착 시켰다.

유기물의 분해온도 및 결정화 온도를 조사하기 위하여 DTA 분석을 실시하였다. 제작된 PZT(30/70) 후막의 결정화 특성은 XRD 를 이용하여 분석하였으며, 박막의 두께는 SEM 을 이용하여 측정하였다. 유전특성과 누설전류밀도는 각각 LCR meter 와 Parameter Analyzer 를 이용하여 측정하였으며, RT66A Standardized Ferroelectric Test System 을 이용하여 PZT (30/70) 후막의 이력곡선을 측정하였다.

III. 결과 및 논의

12.5mol% 의 과잉 Pb 가 첨가된 PZT(30/70) 건조 gel 의 열분해 거동을 조사하기 위하여 0.6M 코팅용액을 80°C 에서 24시간 동안 열처리 하에 건조시킨 후, 10°C/min 의 승온 속도로 공기 중에서 DTA 분석을 하

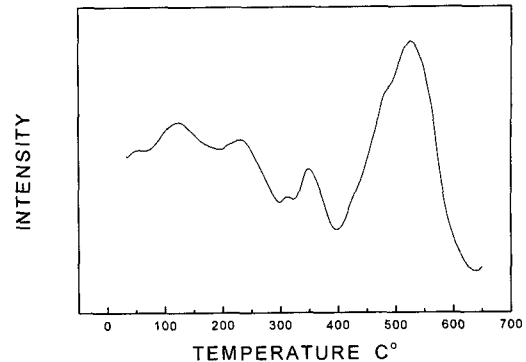


그림 2. 80 °C 에서 건조된 PZT(30/70) gel 의 DTA 곡선
Fig. 2. DTA curve of PZT(30/70) gel dried at 80 °C.

였으며, 그 결과를 <Fig. 2> 에 나타내었다.

100°C 부근에서 나타난 약한 흡열 피크는 건조 후 입자 내부에 남아 있는 수분 및 알코올류의 휘발에 의한 것으로, 350°C 부근에서 나타난 발열 피크는 금속유기화합물의 분해에 의한 것으로 생각된다. 또한 500°C 부근의 큰 발열 피크는 페로브스카이트 상으로의 결정화 때문인 것으로 생각된다. 이러한 DTA 분석을 바탕으로 하여 건조 온도와 어닐링 온도를 결정하여 PZT(30/70) 후막을 제작하는데 이용하였다.

<Fig. 3(a)> 와 <Fig. 3(b)> 는 각각 1회 코팅과 3회 코팅된 12.5mol% 과잉 Pb 가 첨가된 PZT(30/70) 후막의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. <Fig. 3> 에서 보듯이 Pt 하부전극이 증착된 PZT 후막은 파이로클로로 (pyrochlore) 와 같은 제 2상의 생성 없이 완전한 페로브스카이트 상이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 파이로클로로 상은 화학식이 $A_2B_2O_6$ 을 갖는 입방체 구조로 강유전성을 나타내지 않는다고 보고되고 있으며, 파이로클로로 상이 존재하는 박막은 존재하지 않는 박막보다 분극량이 적고, 항전계가 크며, 전기적 특성 등이 좋지 않은 것으로 알려져 있다^[13]. <Fig. 3(a)> 와 <Fig. 3(b)> 에서 알 수 있듯이 막 두께가 증가함에 따라 기판에 유인된 (111) 피크는 감소하고 (100) 과 (200) 피크가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향의 원인은 막 두께가 증가함에 따라 기판에 대한 의존성이 감소하여 상대적으로 (111) 피크가 감소하는 것으로 사료되며, 막 두께가 증가함에 따라 열처리 시간도 증가되어 결정화를 도와 (100) 과 (200) 피크가 증가되는 것으로 사료된다. 이러한 경향은 Luo 등에 의해서 보고된 바와 일치한다^[14].

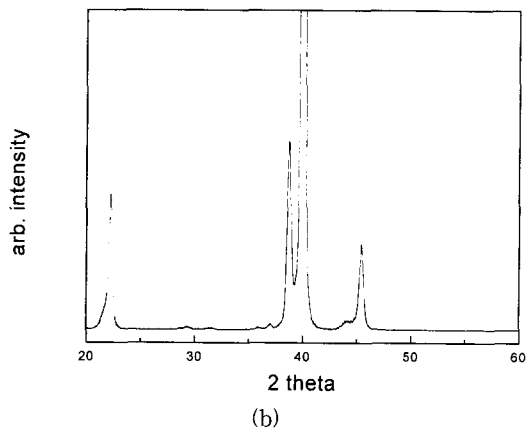
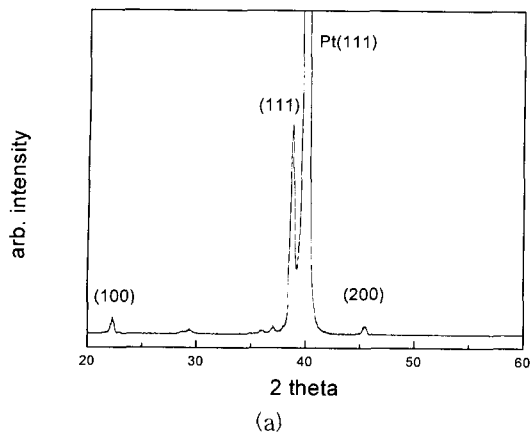


그림 3. 막 두께에 따른 PZT(30/70) 후막의 XRD 패턴 (a) 0.35 μm 두께 (b) 1 μm 두께
 Fig. 3. XRD patterns of PZT(30/70) thick films as a function of film thickness. (a) with 0.35 μm thickness (b) with 1 μm thickness

<Fig. 4> 는 650°C 에서 최종 어닐링 한, 1회 와 3회 코팅한 막의 SEM 단면과 표면 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 1회 코팅으로 0.35 μm 두께와 3회 코팅으로 1 μm 두께를 갖는 것을 확인할 수 있으며 막 내부는 다공성 (porous) 을 보였다. 이와 같이 막 내부가 다공성인 원인으로서는 후막의 경우 박막에 비해 스핀 코팅의 회전수가 낮기 때문에 막의 치밀화가 저하되어 생기는 현상으로 생각된다. 3회 코팅으로 1 μm 의 두께를 갖는 후막의 표면사진 에서도 이러한 경향이 나타났으며, 입자 크기는 100~300 nm 범위로 다소 크기 차이가 있지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있고 균열이 없는 비교적 치밀한 구조를 나타내었다.

이력 곡선은 강유전체에서 전기장 하에서의 잔류분극값의 변화를 나타내는 것으로 강유전체의 특성을 가

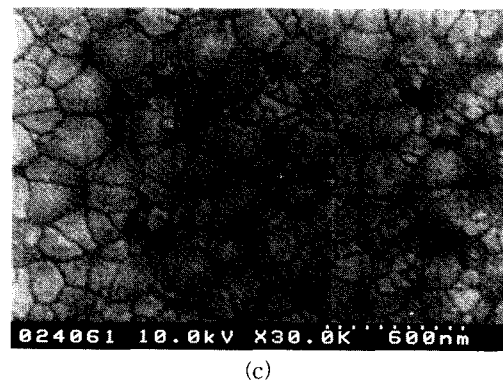
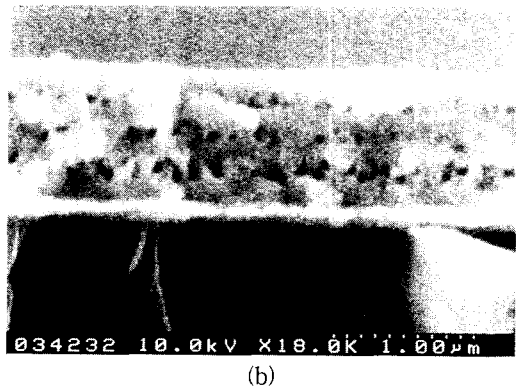
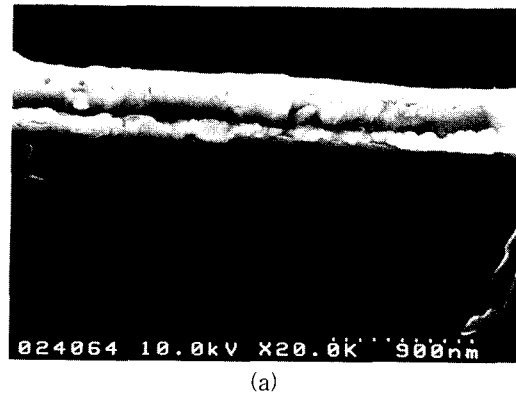


그림 4. SEM 사진 (a) 1회 코팅 film 의 단면 (b) 3회 코팅 film 의 단면 (c) 3회 코팅 film 의 표면
 Fig. 4. SEM micrographs of. (a) cross-section of 1-layer coating film (b) cross-section of 3-layer coating film (c) surface of 3 step coating film

장 잘 나타내는 파라미터이다. 강유전체의 재료는 상유전체와는 달리 전기장이 0 인 상태에서도 잔류분극 (P_r) 이라고 하는 분극값이 존재하게 되는데 이는 FRAM 소자에서 읽기, 쓰기를 할 수 있기 때문에 대단히 중요하다, 또한 잔류분극값이 0 이 되는 전기장을

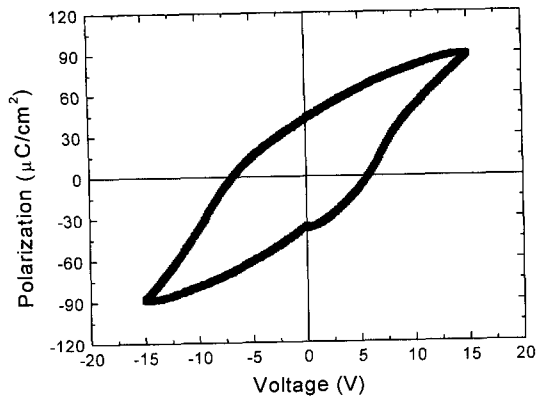


그림 5. PZT(30/70) 후막의 강유전체 이력 곡선
Fig. 5. Ferroelectric hysteresis loop of PZT(30/70) thick film.

항전계 (E_c) 라고 하는데 이는 소자 동작전압을 결정하는 중요한 파라미터이다. <Fig. 5> 는 12.5 mol% 과잉 Pb 첨가량을 갖는 PZT(30/70) 후막의 이력 곡선을 나타낸 것이다. 150 kV/cm 에서 측정된 잔류분극 (P_r) 과 항전계 (E_c) 는 각각 $33.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 56.9 kV/cm 로 비슷한 두께의 PZT 후막에서 Maki 등이 보고한 값보다 우수한 특성을 보였다^[15].

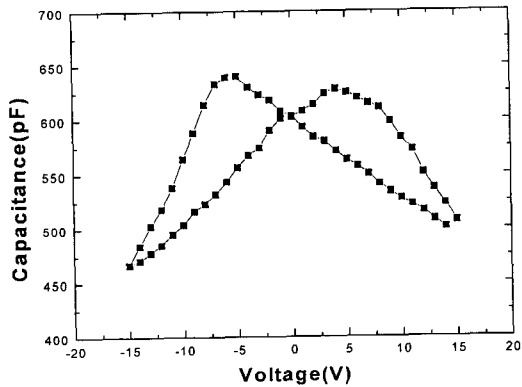


그림 6. PZT(30/70) 후막의 C-V 특성
Fig. 6. C-V characteristics of PZT(30/70) thick film.

<Fig. 6.> 은 100 kHz 에서 전압을 +15V 에서 -15V 까지 변화시키며 측정된 PZT(30/70) 후막의 C-V 특성을 나타내었다. 캐패시터는 $V_{\text{max}} \rightarrow V_{\text{min}} \rightarrow V_{\text{max}}$ 순서의 전압 변화를 겪게 된다. 측정된 C-V 곡선은 좌우가 서로 대칭인 나비모양의 형상을 보이며, 전형적이 금속-강유전체-금속 (MFMD) 캐패시터의 거동을 나타내었다.

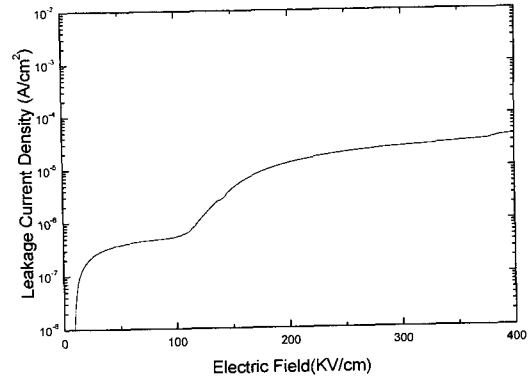


그림 7. 인가된 전기장에 따른 누설전류밀도
Fig. 7. Leakage current density as a function of applied electric field.

<Fig. 7> 에 인가된 전기장에 따른 PZT(30/70) 후막의 누설전류밀도를 나타내었다. 200 kV/cm 에서 측정된 후막의 누설전류밀도는 $1.23 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ 이었으며, 400 kV/cm 의 전계에서도 항복 현상은 발견되지 않았다.

IV. 결 론

1,3-propanediol 을 이용한 sol-gel 법으로 12.5 mol% 과잉 Pb 를 첨가한 0.6M PZT(30/70) 후막을 제작하여 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다. PZT(30/70) 후막의 X-선 회절 분석 결과 두께가 두꺼워짐에 따라 (100) 과 (200) 배향성이 증가되었다. SEM 사진에서 볼 수 있듯이 1회 코팅으로 330 nm, 3회 코팅으로 1 μm 정도의 두께를 얻을 수 있었다. 1 kHz 에서 측정된 비유전률과 유전손실은 각각 886 과 0.03 이었으며, 누설전류밀도는 400 kV/cm 에서도 항복 현상을 보이지 않았다. 이력곡선을 측정한 결과, 150 kV/cm 의 전계에서 잔류분극과 항전계는 각각 $33.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 56.9 kV/cm 으로 우수한 강유전성을 나타내었다. 이상의 결과들로부터 초전형 적외선 센서 등의 후막 두께 (수 μm) 를 필요로 하는 소자 제작에 1,3-propanediol 을 이용한 sol-gel 법이 유용함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

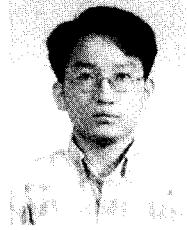
- [1] H. Hashima, S. Nakajima, Y. Suzuki and S. Ogawa, "Preparation of PbTiO_3 thin films by

- ion-beam sputtering”, *Thin Solid Films.*, vol. 281-282, Issues 1-2, pp 463-465, August 1996.
- [2] Hiroshi Miki, Yuzuru Ohji, “Uniform Ultra-Thin Pb(Zr,Ti)O₃ Films Formed by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition and Their Electric Characteristics”, *Jan. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 5143-5146, September 1994.
- [3] Shinjiro Tashiro, Tomohiro Ishiya and Hideji Igarashi, “Effect of Firing Atmosphere on Densification of Semiconduction (Ba,Sr)TiO₃ Ceramics and Their Dielectric Properties and Varistor Characteristics”, *Jan. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 5074-5079, September 1996.
- [4] Gene H. Haertling, “Ferroelectric Ceramic History and Technology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[4] pp. 797-818, 1999.
- [5] Weiguo Liu, Jong Soo Ko, Weiguang Zhu, “Preparation and properties of multilayer Pb(Zr,Ti)O₃/PbTiO₃ thin films for pyroelectric application”, *Thin Solid Films.*, vol. 371, Issues 1-2, pp. 254-258, August 2000.
- [6] Sato. H, Arai. F, Ishihara. H, Fukuda. T, Iwata. H, Itoigawa. K, “New PZT actuator using piezoelectric thin film on parallel plate structure” *Micromechatronics and Human Science.*, 1997. *Proceedings of the 1997 International Symposium on*, pp. 79-84, 1997.
- [7] Rainer Bruchhaus, Dana Pitzer, Matthias Schreiter, Wilfram Wersing, “Optimized PZT Thin Films for Pyroelectric IR Detector Arrays”, *J. Electroceramics.*, vol. 3, pp. 151-162, 1999.
- [8] Ryoichi Tkakyama, Yoshihiro Tomita, Kenji Lijima, Lchiro Ueda, “Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO₃ thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 61(1), pp. 411-415, January 1987.
- [9] N. Hanajima, S. Tsutsumi, T. Yonezawa, K. Hashimoto, R. Nanjo and M. Yamaguchi, “Ultrasonic Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films in UHF-SHF Range”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 6069-6072, September 1997.
- [10] Yi. G, Sayer. M, “Sol gel processing of thick PZT films” *Applications of Ferroelectrics, ISAF '92.*, *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on*, pp. 289 -292, 1992.
- [11] Yeur-Luen Tu, Maria L. Calzada, Nicolas J. Philips, and Steven J, Milne. “Synthesis and Electrical Characterization of Thin Films of PT and PZT Made from a Diol-Based Sol-Gel Route”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79 [2] 441-448 1996.
- [12] R. Kurchania, S. J. Milne, “Synthesis of (Pb,La) (Zr,Ti)O₃ films using a diol based sol-gel route”, *J. Mat. Sci.*, 33, pp. 659-667, February 1998.
- [13] Byung Moo Song, Doh-Yeon Kim, “Effect of Excess PbO The Densification of PLZT ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72[5], pp. 833-836. 1989.
- [14] Xinghua Pu, Weigen Luo, Aili Ding, Huyong Tian, Pingsun Qiu, “Preparation of PZT thick films by one-step firing sol-gel process”, *Materials Research Bulletin.*, vol 36, Issues 7-8, pp. 1471-1478, May-June 2001.
- [15] Maki. K, Soyama. N, Mori. S, Ogi, “Evaluation of CSD-PZT thick films with different film density” *Applications of Ferroelectrics*, 2000. *ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on* , vol. 2, pp. 957 -960, 2001.

저 자 소 개

尹 英 燮(正會員) 第37卷 SD編 第6號 參照

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 : 삼성전자 기흥반도체연구소 수석연구원. 1992년 3월~현재 : 인하대학교 전자전기컴퓨터공학부 교수. <주관심분야 : ULSI DRAM 을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW Device>



張 東 勳(正會員)

1995년 2월 : 수원대학교 전자재료공학과 졸업(B.S.). 1997년 8월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 2003년 2월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업(Ph.D). 2003년 3월~현재 : 인하대학교 반도체 및 박막기술 연구소 연구원(Post Doc). <주관심분야 : DRAM 및 NVFRAM 응용을 위한 강유전체 박막 및 기능성 고분자 박막, Pyroelectric 센서>

姜 聲 俊(正會員) 第38卷 SD編 第8號 參照

1989년 2월 : 인하대학교 응용물리학과 졸업 (B.S.). 1994년 8월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업 (M.S.). 1999년 2월 : 인하대학교 전자재료공학과 졸업 (Ph. D). 1999년 3월~2000년 1월 : 인하대학교 전자재료공학과 연구원 (Post Doc.). 2000년 2월~현재 : 국립여수대학교 반도체·응용물리학과 조교수. <주관심분야 : DRAM 및 NVFRAM 응용을 위한 강유전체 박막, Pyroelectric 센서>