

급속 열처리에 의한 PZT 강유전 박막의 제작

백 동수, 김 현권, 최 형욱*, 김 준한, 박 창엽, 신 현용*
연세대학교 전기공학과, * 플로리다 주립대학교 전기공학과

Fabrication of PZT ferroelectric thin films by rapid thermal annealing

Dong-Soo Paik, Hyun-Gwon Kim, Hyung-Wook Choi, Jun-Han Kim, Chang-Yub Park, and Hyun-Yong Shin*
Yonsei University, *Florida State University

ABSTRACT

Ferroelectric thin films of PZT with different Zr/Ti ratio were prepared by sol-gel processing and annealed by rapid-thermal-annealing at 500°C-700°C for 10sec-1min. The structure of the annealed films were examined by X-ray diffraction and SEM. Maximum remnant polarization of 10.24 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ and coercive field of 70 KV/cm were obtained from hysteresis curve of the film.

1. 서론

강유전 박막은 벌크 세라믹스에 비해 구동전압이 낮고 경제적인 가공이 가능하며 현재의 반도체 디바이스와 집적화가 가능하다[1]. PZT (Lead - Zirconate - Titanate) 박막은 Zr/Ti 비에 따라 결정구조 및 전기적 특성이 크게 변화되며, 조성비와 불순물 첨가에 따른 특성이 변화하므로[2] 비휘발성 메모리 소자, 초전형 센서, 탄성 표면파 소자 및 전기 광학적 특성을 이용한 도파관 소자 등으로의 응용 가능성이 활발히 연구되고 있다.

박막의 제조 방법에는 스퍼터링[3], ion-beam deposition[4], CVD[5], laser ablation[6] 방법등이 보고되고 있으나, 본 연구에서는 화학적 조성의 제어가 용이하고 박막의 균일성이 우수하며 경제성이 뛰어난 sol-gel법[7]으로 Pt/SiO₂/Si 기판위에 PZT 박막을 코팅한 후 급속 열처리법으로 소성하였다. 제작된 박막은 XRD와 SEM을 이용하여 구조적 특성을 조사하였으며 유전을 및 hysteresis 곡선을 관

찰하였다.

2. 실험

PZT stock solution의 제조는 acetic acid와 propanol을 용매로 하여 Pb acetate, Zr propoxide, Ti isopropoxide를 순차적으로 Zr과 Ti의 양을 변화시키며 용해시킨 후, H₂O로 수화를 하였으며 ethylene glycol을 첨가하여 표면의 균일성을 향상시켰다. Start solution은 propanol을 이용하여 0.25M으로 맞추어 Pt/SiO₂/Si 기판 위에 코팅시키고 5000rpm으로 30초 동안 회전하여 700Å 정도의 박막을 형성시킨 후 hot plate를 이용하여 400°C에서 박막을 건조하였다. 박막의 두께를 성장시키기 위하여 위의 공정을 5-8회 반복하여 4000-6000Å의 박막을 준비하였다. 준비된 박막은 급속 열처리법으로 500-700°C에서 10초-1분 동안 열처리하였다. 이때 시편의 승온속도는 150°C/sec로 하였다. 열처리된 시편의 Pt를 하부전극으로 사용하였고, 상부전극은 Ag를 증착하여 유전을 및 hysteresis 곡선을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 박막의 결정화 및 구조를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 일반적으로 벌크형 PZT 세라믹에서 상경계 조성으로 알려져 있는 53/47(Zr/Ti) 조성에 대하여 온도 및 시간에 따른 구조적 분석의 결과를 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 열처리 시간을 20초로 고정하고 550-700°C에서 열처리한 결과, 550°C에서는 pyrochlore상이 관찰되나 600°C 이

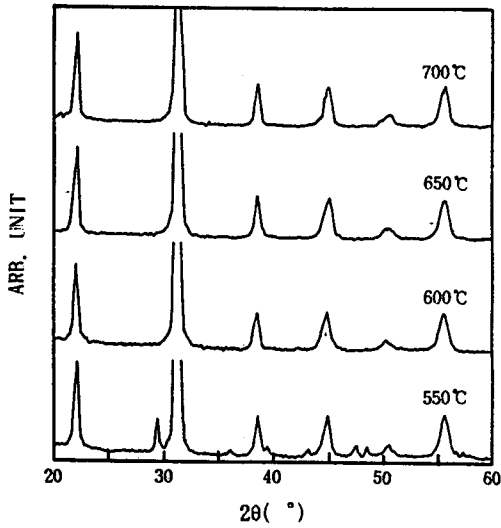


그림 1 온도에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양

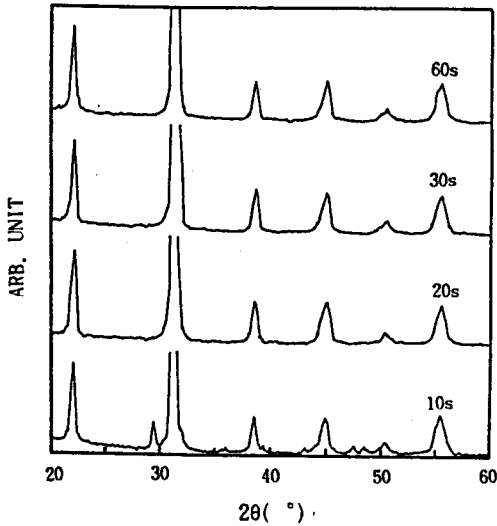


그림 2 시간에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양

상의 온도에서는 결정구조가 모두 perovskite 구조를 갖음을 알 수 있었다. 그림 2는 650°C의 온도에서 시간을 변화시켰을 때의 회절모양으로 10초간 열처리한 시편을 제외하고는 모두 perovskite 구조를 갖고 있다. 벌크형 53/47 PZT 세라믹스는 rhombohedral과 tetragonal 상이 혼재되어 나타나 박막의 경우는 그림 1과 그림2에 보인 바와 같이 rhombohedral 구조를 갖음을 알 수 있었다.

그림 3는 Zr/Ti의 비에 따른 X선 회절분석 결과이다. 53/47 부근의 조성은 상경계 근처의 조성으로 두가지 상이

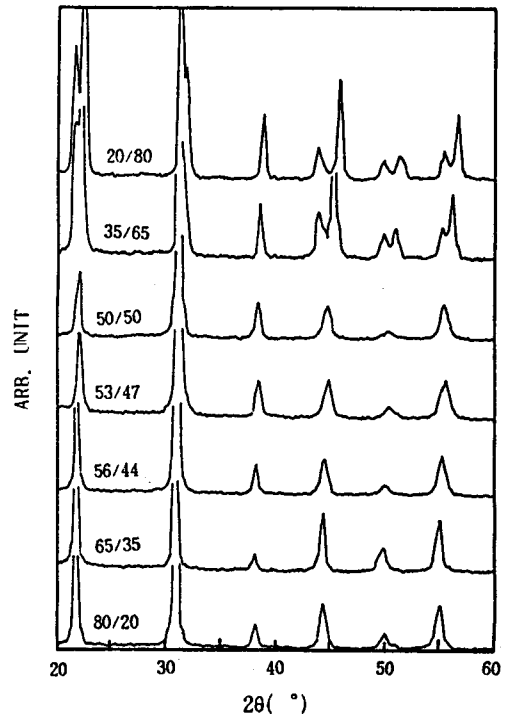


그림 3 Zr/Ti비에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양

서로 혼재되어 나타나는 것이 벌크 세라믹스의 특성이나 본 실험에서 제작된 박막의 경우는 Zr의 양이 50 이상이면 모두 rhombohedral 구조를 갖고 있다. Ti가 많은 35/65, 20/80 조성은 tetragonal 구조를 갖고 있으며, (100) 방향으로 어느 정도 방향성을 가지고 있는 것은 기판의 영향으로 생각된다. Zr이 많은 65/35, 80/20의 조성에서도 방향성을 보이기는 하지만 전자에 비해서는 약하게 나타났다. 표 1은 박막의 격자 구조를 비교한 것이다. Ti의 양이 증가할 수록 정방성은 증가되며 Zr의 양이 증가함에 따라 rhombohedral 구조에서 cubic 구조로 전이함을 보이고 있다.

사진 1은 53/47 조성의 표면과 35/65 조성의 단면을 관찰한 것이다. 제조된 박막의 미세구조를 관찰한 결과, Ti이 많은 조성일 수록 그레인군의 크기가 감소하였으며, 그레인군을 고배율로 관찰하면 수백 nm 정도의 미세한 그레인으로 나누어진다. 사진 1 (a)는 53/47 조성으로 약 1.5μm 크기의 그레인군이 관찰되었다. 따라서 sol-gel법에 의한 PZT 박막의 제조시 그레인을 관찰하기는 어려우며 그레인을 관찰할 수 있다. 사진 1 (b)로 부터 박막이 열처리에 의해 컬럼형태로

표 1 PZT 박막의 격자 구조

Ti(%)	a(Å)	c(Å)	α (°)	c/a
80	3.9622	4.1322		1.043
65	3.9966	4.1177		1.030
50	4.0532		89.5061	
47	4.0425		89.6260	
44	4.0746		89.8583	
35	4.0919		89.8559	
20	4.0894		89.9212	

성장하였음을 볼 수 있으며 X선 회절 분석결과에서 방향성을 갖고 있는 것과 일치하고 있다.



사진 1 PZT 박막의 SEM 사진
(a) 53/47 조성의 표면
(b) 35/65 조성의 단면

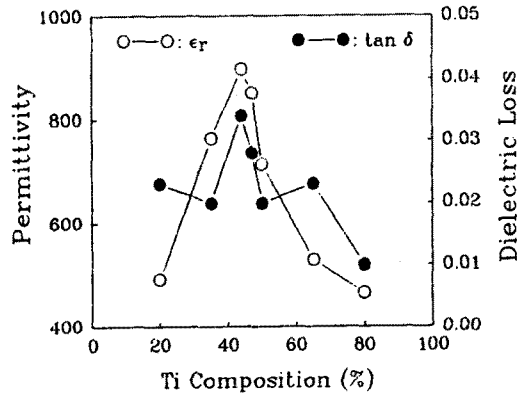


그림 4 Zr/Ti비에 따른 유전율 및 유전손의 변화

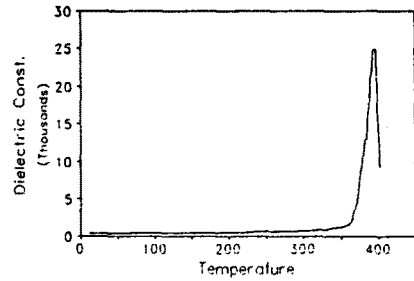


그림 5 유전율의 온도의 의존성

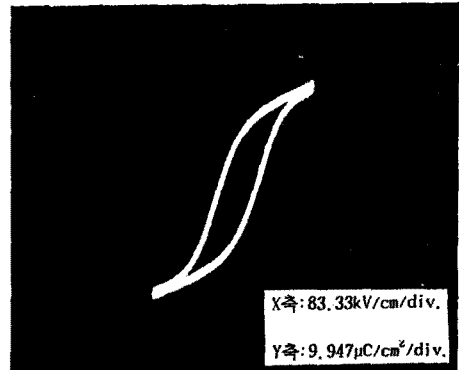


사진 2 PZT 박막의 hysteresis 곡선

Zr/Ti비에 따른 유전율 및 유전손실의 변화를 그림 4에 나타내었다. 유전율은 56/44 조성에서 최고치인 900을 나타내었고, 유전손실은 조성에 따라 0.01에서 0.03의 값을 나타내었다. 그림 5는 온도에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것으로 유리점은 약 395°C였다. 일반적으로 조성에 따라 유전율이

벌크세라믹스 보다 작은 것은 그레인 크기가 매우 작기 때문인 것으로 생각된다.

사진 2는 56/44 PZT 박막의 hysteresis 곡선으로 1KHz, $V_{pp}=50V$ 에서 측정했으며 잔류분극은 $10.24\mu C/cm^2$, 항전계는 $34.32kV/cm$ 이었다.

4. 결 론

Sol-gel 법에 의해 제조된 용액을 다중코팅하여 제작된 비정질 PZT 박막은 금속 열처리법으로 $600^{\circ}C$, 20초간 열처리 하므로써 결정화가 이루어 짐을 알 수 있었다. 박막의 미세 구조는 53/47 조성에서 아주 작은 그레인들이 모여 $1.5\mu m$ 정도의 그레인군을 형성하고 있으며 컬럼형태로 성장하였다. 조성에 따라 유전율은 약 400-900 정도였으며 유전손실은 0.01-0.03의 범위였다. 벌크 세라믹스에 비해 그레인 크기가 작기 때문에 유전율은 낮은 값을 나타내었으나 큐리온도는 $395^{\circ}C$ 로 비슷하게 나타났다. Hysteresis 곡선으로 부터 잔류분극은 최고 $10.24\mu C/cm^2$, 항전계는 $70kV/cm$ 으로 벌크 세라믹스에 비해 잔류분극은 감소하였고, 항전계는 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Sandwip K. Dey, *Ferroelectrics*, Vol.135, pp.117-130, 1993
- [2] A. Okada, *J. Appl. Phys.*, Vol.48, p.2905, 1977
- [3] E.Cattan and Bernard Agius, *Ferroelectrics*, Vol.128, pp.25-30, 1992
- [4] R.N.Castellano and L.G.Feinstein, *J. Appl. Phys.*, Vol.50(6), 1979
- [5] M.Okada, K.Tominaga, T.Araki, S.Katayama and Y. Sakashita, *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol.29(4), pp.718-722, 1990
- [6] D.Roy, S.B.Krupanidhi, J.P.Dougherty and L.E.Cross, *Ceramic Transaction*, Vol.25, pp.121-128, 1992
- [7] G.Yi, Z.Wu and M.Sayer, *J. Appl. Phys.*, Vol.64(5), 1988