

## PZT(10/90)/(90/10)이종층 박막의 강유전특성에 관한 연구

A study on the Ferroelectric Properties of  
PZT(10/90)/(90/10) Heterolayered Thin Films

김경태\*, 박인길\*\*, 이성갑\*\*\*, 이영희\*

(Kyoung-Tae Kim, In-Gil Park, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

## Abstract

The PZT(10/90)/(90/10) heterolayered thin films were fabricated by the spin-coating on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using the PZT(10/90) and PZT(90/10) metal alkoxide solutions. The effect of heterolayered thin films on the ferroelectrics and electrical properties have been investigated. The lower PZT layers provided the nucleation site for the formation of a perovskite phase of the upper PZT films. Dielectric constant increased with increasing the number of coatings, and it was about 569.9 at PZT-6 heterolayered films.

**Key word(중요어구) :** PZT, Heterolayered thin film, Sol-Gel method, Dielectric constant

## 1. 서론

최근 반도체 기억소자의 집적도 증가로 DRAM cell 형성공정에서 단위 소자당 cell 면적이 감소하게 되었다. 따라서 DRAM cell 구동에 필요한 정전용량의 확보를 위하여 캐패시터에 trench나 stack 등 3차원적인 구조 개선을 통하여 유효면적을 늘리는 방법과 고유전물질을 사용하여 유전상수를 향상시키는 방법이 제시되었다. 이러한 캐패시터 재료로서 각광받는 여러 강유전체 중에서도 Pb계 강유전물질은 수천에 이르는 매우 높은 유전상수를 가지고 있고 VLSI 공정 상 적합하다고 보고되고 있다.

또한 공정조건에 따라 높은 분극값을 갖게 할 경우에는 비휘발성 메모리 기억소자로도 이용될 수도 있고, Pyroelectric sensor, micro actuator 등 그 응용분야가 매우 다양하다.<sup>1)</sup> 그러나 단점으로는 누설전류가 크고 절연파괴전압(breakdown voltage)이 낮으며, 스위칭 횟수에 따라 분극이 감소하는 aging, fatigue 현상이 생긴다는 점등이 있다. 최근에 전기적, 유전적 특성의 개선을 위해 PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> 등의 buffer층을 이용한 연구가 진행되고 있으며, PZT(20/80)/(80/20) 등과 같은 이종층 박막 연구가 지속적으로 연구되어지고 있다.<sup>2)</sup>

따라서 본 연구에서는 Sol-Gel법으로 정방정 구조를 가진 PZT(10/90)과 능면체정 구조를 가진 PZT(90/10)을 반복 적층시킨 이종층 박막을 제작하여 각 계면에서의 상호 보상효과와 강유전특성을 고찰하였다.

\* : 광운대학교 전자재료공학과

(서울 노원구 월계동 447-1, FAX:(02)-915-8084

E-mail: yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* : 서남대학교 전기전자공학과

\*\*\* : 신성대학 전자과

## 2. 실험

PZT 이중층 박막을 제작하기 위해, 출발 물질은 Lead-acetate trihydrate, Zirconium n-propoxide Titanium isopropoxide를 사용하여 코팅 용액을 제조하였다. 용매는 끓는점이 125°C인 2-methoxyethanol(2MOE)을 사용하였다. 먼저 시료를  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ( $x=0.1, 0.9$ ) 조성식에 따라 평량한 후 용액을 제조하였다. Pb는 10wt.% 과잉첨가 하였다. 이는 열처리 과정에서 Pb의 휘발을 보상하기 위해서 첨가하였다. 코팅 용액의 최종농도는 0.33M(molarity)로 조절하였으며, 코팅용액의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정중에 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2 [ $\mu$ m]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 먼저 정방정 구조의 PZT(10/90)용액을 Pt(75nm)/Ti(100nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 spin-coating을 이용하여 4000 [rpm], 30초 동안 코팅한 후 300°C에서 30분 동안 건조하였으며, 650°C에서 1시간동안 소성을 하였다. 제조된 PZT(10/90) 박막 위에 위와 같은 공정을 PZT(90/10) 코팅용액을 가지고 반복하여 총 6층의 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막을 제작하였다. 제작된 이중층 박막의 상형성과 결정학적 특성을 관찰하기 위해서 XRD를 수행하였으며, 이중층 박막의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰 하였고, 유전 특성을 측정하기 위해 PZT 이중층 박막 위에 DC 스퍼터링으로 Pt dot 전극(직경250 $\mu$ m)을 증착하여 MFM (metal-ferroelectric-metal) 구조를 형성하였다. 강유전 특성인 P-E 이력곡선은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester을 이용하여 측정하였으며, 유전상수와 유전손실은 HP4192 Impedance analyzer을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 PZT 이중층 박막의 결정성과 결정구조를 관찰하기 위해 코팅횟수에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 모든 박막에서 이차상 및 미반응 물질이 없는 강유전상이 관찰되었다. 정방정구조의 PZT(10/90)이 상부에 위치한 PZT-1은 전형적인 정방정구조의 X-선 회절모양을 나타내었고, PZT(90/10)이 상부에 위치한 PZT-2의 경우 능면정 구조를 나타내었다. 그러나 PZT-3, 4, 5, 6의 경우에는 페로브스카이트 다결정질 구조를 나타내었으며, 정방정 구조와 능면정 구조의 (112)피크와 (211)피크가 공존하는 회절피크가 관찰 되었다. 이는 하부층이 상부층에 대한 종자

층(seed layer)으로 작용하여 두상이 공존하는 다결정질 구조를 나타낸 것으로 사료된다.

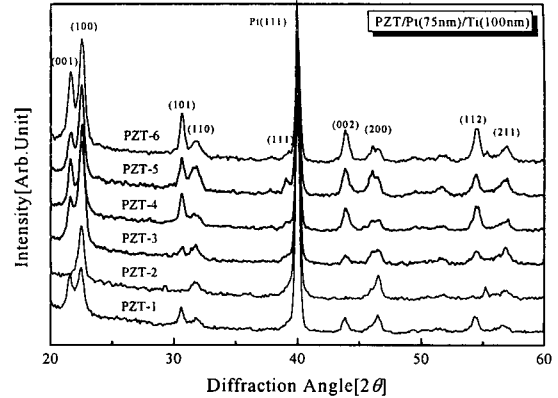


그림 1. 코팅회수에 따른 PZT 이중층 박막의 X-선 회절분석

정방정구조의 PZT(10/90)의 조성이 상부에 위치한 PZT-5 이중층 박막과 능면정 구조의 PZT(90/10)의 조성이 상부에 위치한 PZT-6 이중층 박막의 표면구조는 그림 2와 같다. 정방정구조가 상부에 위치한 PZT-5의 경우 박막 표면에 미세균열 및 기공이 없는 결정립을 나타내었으며, 능면정 구조 PZT-6 박막의 경우 기공 및 rosette구조가 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 하부층이 상부층의 핵생성 사이트를 증가시켜 미세하고 균질한 강유전성 결정립을 형성 시킨 것으로 사료된다.<sup>3)</sup>

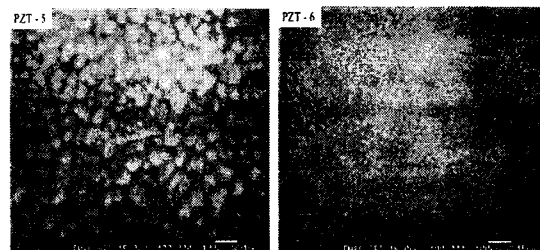


그림 2. PZT 이중층 박막의 SEM 표면사진

그림 3은 PZT 이중층 박막의 반복 코팅횟수에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다.

결정구조 및 전기적 특성이 서로 다른 각각의 박막이 적층 될수록 모든 기판에서 유전상수가 증가하였으며, 단일조성의 PZT(10/90) 박막과 PZT(90/10)

박막에 비해 우수한 높은 유전 특성을 나타내었다. 이는 하부층 박막이 상부층 박막의 핵 생성 사이트로 작용하여 단일 조성의 박막보다 높은 유전상수 값을 나타낸 것으로 사료된다. 유전손실은 코팅횟수와는 무관하였다. PZT-6의 유전상수와 유전손실 값은 각각 569.9와 3.614%을 나타내었다.

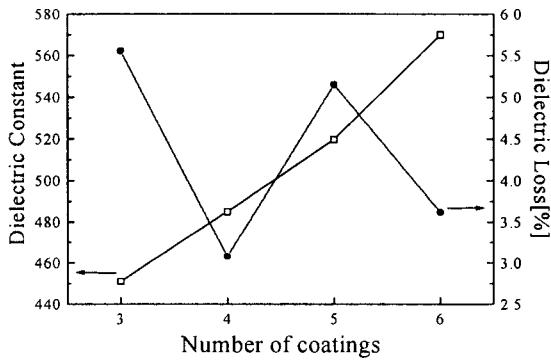


그림 3. 코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 유전 상수 및 유전손실

그림 4는 PZT 이중층 박막의 인가전압에 따른 P-E 이력곡선을 나타낸 것이다. 모든 기판에서 전형적인 이력특성을 나타내었으나, 인가전압이 5V인 경우엔 PZT 이중층 박막의 분극을 완전히 일으키기 어려워 이력곡선이 포화되지 않았으며, 인가 전압이 증가함에 따라 이력곡선이 포화되었다.

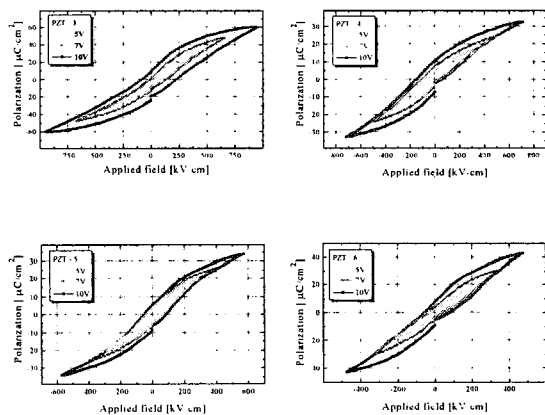


그림 4. 인가 전압에 따른 PZT 이중층 박막의 P-E 이력곡선

그림 5에 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 잔류분극 값과 항전계의 변화를 나타내었다.

코팅횟수가 증가할수록 잔류분극과 항전계는 감소하는 경향을 나타내었다. 잔류분극의 감소는 박막이 적층될 수록 박막 내에 있는 공간전하는 결정립계의 계면 또는 결정립계 등에 쌓이게 되고, 내부 전기장(internal bias field)을 증가시켜 분극의 이동을 방해함으로써 잔류분극 값이 감소된다고 사료된다. 또한 항전계 값도 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 박막의 두께가 증가하면 전극과 박막사이 계면의 영향이 상대적으로 감소하기 때문이라 사료된다. PZT-6의 잔류분극 및 항전계값은 각각 7.18 [ $\mu\text{C}/\text{cm}$ ], 68.5[kV/cm] 나타내었다.

코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 C-V특성을 그림 6에 나타내었다. 모든 박막의 C-V 곡선은 모두 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양을 보이고 있다

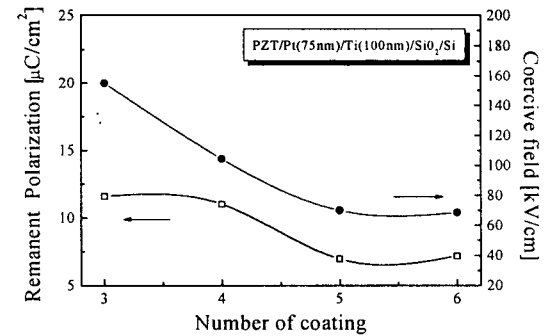


그림 5. 코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 잔류 분극 및 항전계

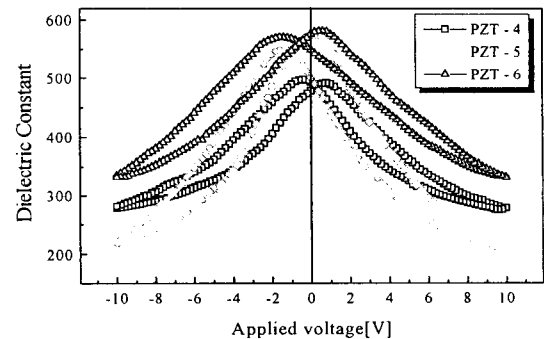


그림 6. 코팅횟수에 따른 PZT 이중층 박막의 C-V특성

또한 상부전극과 하부 전극의 일함수 차이와 박막과의 계면에서 발생한 내부 바이어스(internal bias field)의 영향으로 C-V 모양이 비대칭적으로 관찰되었다.<sup>4)</sup> PZT-6의 스위칭 전압은 +0.6V, -1.4V 였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PZT(10/90)/(90/10) 이중층 박막을 Sol-Gel법으로 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT 이중층 박막의 X-선 회절분석 결과, 미반응 물질 및 이차상은 관찰되지 않았다. 코팅횟수가 증가할수록 서로 다른 결정구조를 가지는 각각의 박막이 적층되어 결정구조가 공존하는 회절피크가 관찰되었다.
2. 정방정 구조가 상부에 위치한 PZT-5의 경우 박막표면에 미세균열 및 기공이 없는 결정립을 나타내었으며, 능면정 구조인 PZT-6 박막의 경우 기공 및 rosette구조가 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다.
3. 코팅횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였으며, PZT-6의 유전상수와 유전손실은 각각 569.9와 3.614%을 나타내었다.
4. 코팅횟수가 증가할수록 잔류분극과 항전계는 감소하였으며 PZT-6의 잔류분극 및 항전계는 각각  $7.18[\mu\text{C}/\text{cm}]$ 와  $68.5[\text{kV}/\text{cm}]$  나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Kuroiwa et al., "Dielectric Properties of BST Thin Films Prepared by RF Sputtering for DRAM Application", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, pp.5187-5190, 1994
2. S. G. Lee et al., "Preparation and Characterization of Lead Zirconate Titanate Heterolayered Thin Films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by Sol-Gel Method", Jpn. J.Appl. Phys., Vol.38, pp. 217 -218, 1999
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. Anard K. Kulkarn, Thin Film ferroelectric Materials and Devices, IRSP Tutorial, 1990