

## Sol-gel법으로 제조된 강유전성 PZT박막의 건조온도 및 열처리에 따른 전기적 특성 평가

배민호, 임민수, 김명녕\*, 김동규\*\*, 임기조, 김현후\*

충북대학교 전기공학과, \*두원공과대학 전자공학과, \*\*대전산업대학교 전자공학과

### Electrical Properties of Sol-Gel Drived Ferroelectric PZT Thin Films dependent on Dry Temperature and Heat Treatment

M.H.Bae, M.S.Lim, M.N.Kim\*\*, D.G.Kim\*\*, K.J.Lim, H.H.Kim\*

Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat'l University,

Dept. of Electron Eng., Taejon Nat'l University of Technology

Dept. of Electron Eng., Doowon collage.

#### abstract

Thin films of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  were fabricated by means of the sol-gel spin-coating method and the multi-coating of eight coating numbers. The thin films were dried on the temperature range of 250~400[°C], whenever the specimens were dried after each coating processing. The fabricated ferroelectric thin films of lead zirconate titanate(PZT) were treated with the rapid thermal annealing(RTA) at 650[°C] for 3[min], and direct insertion thermal annealing(DITA) at 650[°C] for 30[min]. The measured properties of dielectric thin films were following: The good results of dielectric properties were shown by the RTA specimen. The saturation polarization( $P_s$ ), remanent polarization( $P_r$ ), coercive field ( $E_c$ ), dielectric constant and dielectric loss factor of the RTA specimen were estimated to be about 27.1[ $\mu C/cm^2$ ], 13.7[ $\mu C/cm^2$ ], 55.6[kV/cm], 786 and 6.4[%] respectively.

#### 1. 서 론

$PbZrO_3$ 와  $PbTiO_3$  화합물의 완전고용체인 PZT는 강유전성(ferroelectric), 압전성(piezoelectric), 초전성(pyroelectric), 전기광학성(electrooptic)을 갖는 재료이며 그 응용범위도 상당히 넓다. 박막 기술이 발전됨으로써 이 재료를 사용한 Si, GaAs 반도체 소자와의 집적화 가능성이 높아 다기능성 소자로서 주목을 받고 있다.<sup>1-2)</sup> PZT박막의 제조방법으로는 DC/RF magnetron sputtering법, MOCVD(metal organic chemical vapor-phase deposition)법, laser ablation법, Sol-Gel법 등이 있다. PZT 박막의 증착 공정에서 가장 문제가 되는 것은 Pb의 휘발이며 여러 가지 방법 중 Sol-Gel법이 Pb의 휘발을 비교적 잘 제어할 수 있어 많이 사용되고 있다. Sol-Gel법은 비교적 넓은 면적의 범위까지 막조성 조절이 쉽고 균일한 막을 얻을 수 있으며, 다른 제조법에 비해 공정장치비용이 싸고 재현성이 우수하다. 그러나 제조 과정 중 기판과 막 사이의

열팽창계수 차이와 열처리시 잔류유기물의 휘발로 인해 박막에 균열이 생길 수도 있다. 이 문제점을 보완하기 위한 연구는 상당히 진행되어 현재는 Sol-Gel법으로 균열이 없는 박막의 제조가 가능하다. 따라서 Sol-Gel법으로 스핀 코팅(spin coating)하여 증착된 PZT박막을 소자에 적용할 수 있는 가능성이 더욱 더 증대되고 있다.<sup>3-4)</sup> PZT 박막의 유전상수 값이 매우 크므로 DRAM(dynamic RAM)용 커패시터(capacitor)로 응용이 가능하다. 또한 전계의 방향에 따라 안정한 두 개의 분극 방향이 있어서 비휘발성 기억소자인 FRAM(ferroelectric RAM)에 응용할 수 있다.<sup>5-6)</sup> 여기에서는 다기능 소자로서 응용성이 큰 강유전성 PZT박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 건조온도와 열처리에 따른 막의 특성과 전기적특성을 평가하고자 한다.

#### 2. 실험

stock solution의 제조에 사용된 출발원료는

lead acetate( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), zirconium(IV) n-propoxide( $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), titanium(IV) iso-propoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )를 사용하였다. 용매는 비등점이 높고 증기압이 낮은 methoxyethanol ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ )을 사용하였다. 겔 시간이 길도록  $\text{HNO}_3$ 를 촉매로 사용하였으며 균일한 0.4 몰 PZT hydrolyzed solution을 만들었다. 실험용 기판을 제조하기 위해 실리콘 기판(silicon substrate) 위에  $\text{SiO}_2$  (1000 Å)층을 형성, 그 위에 다시 Ti(500 Å)와 Pt(1000 Å)를 증착해서 Pt/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si 구조의 기판을 만들었다. hydrolyzed solution을 청정 실내에서 0.2[ $\mu\text{m}$ ] 필터를 끼운 주사기로 Pt(1000 Å)/ Ti(500 Å)/ $\text{SiO}_2$ (1000 Å)/Si(100) 기판 위에 용액을 떨어뜨려 3,000[rpm]으로 20초 동안 Sol-Gel 법으로 스핀 코팅하였다. 매 스핀 코팅 후 온도를 250[ $^{\circ}\text{C}$ ], 300[ $^{\circ}\text{C}$ ], 350[ $^{\circ}\text{C}$ ], 400[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 설정하여 각 온도에서 5분 동안 건조시켰다. 그림 2.1은 PZT 박막의 제조 순서도를 보여주고 있으며 박막의 두께를 고려하여 8회로 multi-coating하였고, 최종적으로 650[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 3분 동안 RTA(rapid thermal annealing) 또는 650[ $^{\circ}\text{C}$ ]를 유지하면서 노(furnace)에서 30분간 DITA(direct insertion thermal annealing)를 실시하였다. 전기적 특성을 측정하기 위한 상부전극은 마스크를 사용하였으며 DC 스퍼터링에 의해 Pt(1000 Å)를 직경 0.6[mm] dot 형태로 기판 위에 증착시켰다. 전기적 특성은 시편을 shield box에 넣고 probe station을 이용하여

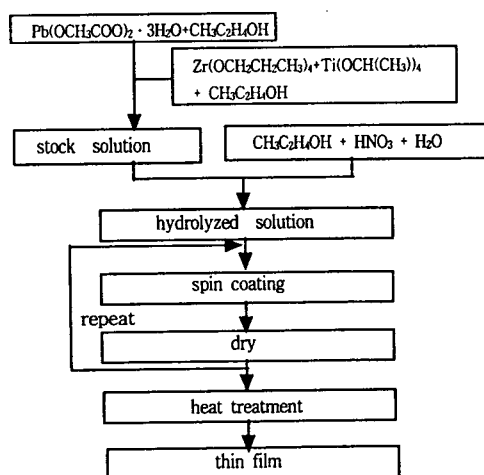


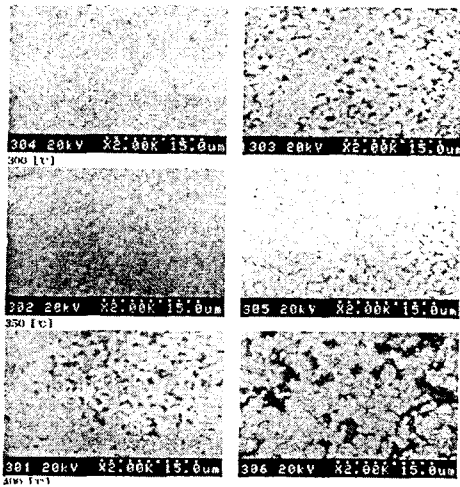
그림 2.1 PZT 박막의 제조 순서도  
 절측시키고 외부와는 shield line으로 연결시켰다. Radiant Technologies 회사의 ferroelectric tester (RT66A)를 이용하여 강유전성 박막의 P-E

(polarization-electric field) 이력곡선과 소자응용에 중요한 특성인  $P_s$ (saturation polarization)와  $P_r$ (remanent polarization)을 구했다. 임피던스 분석기(HP4192A)를 이용하여 주파수 변화에 따른 유전상수(dielectric constant) 및 유전손실율(dielectric loss factor)을 구하기 위해 C-V 및 C-f를 측정하였다. 이 때 구한 유전상수는 임피던스 분석기로 읽은 커패시턴스 값을 환산하였으며, 유전손실율은 임피던스 분석기로 측정한  $\tan \delta$  값이다. 또한 박막재료의 소자 응용 여부를 알아보기 위해서 I-V 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

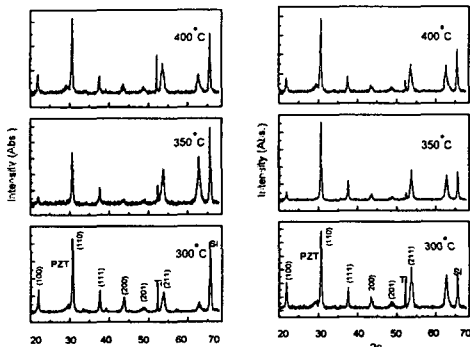
그림 3.1은 건조 및 열처리 온도의 의존성을 갖는 PZT 박막의 SEM 사진이다. 건조온도에 따른 결정표면의 미세구조는 250[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서는 불량하고, 300[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 다소 양호하고 350[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 가장 양호하였으며, 400[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서는 미세구조의 T.C (texture coefficient)가 다소 감소하는 결과를 보였다. 650[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 3분 동안 RTA(rapid thermal annealing)를 실시한 PZT 박막과 650[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 30분 동안 노(furnace)에서 DITA(direct insertion thermal annealing)를 실시한 PZT 박막에서는 DITA보다 RTA 방법으로 열처리한 PZT 박막의 미세구조 특성이 양호하게 나타났다. 그림 3.2는 RTA, DITA 열처리한 PZT 박막의 배향성과 결정구조를 관찰하기 위해 XRD 분석의 결과를 나타냈다. 건조 온도는 RTA와 DITA 모두 300[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 pyrochlore상 peak가 크게 나타났다. 열처리 방법을 비교할 때 RTA 열처리에서는 350[ $^{\circ}\text{C}$ ]의 건조 온도가 400[ $^{\circ}\text{C}$ ]의 온도보다 페로브스카이트상 형성이 양호하고, DITA 열처리에서는 300[ $^{\circ}\text{C}$ ], 350[ $^{\circ}\text{C}$ ], 400[ $^{\circ}\text{C}$ ]순으로 상 형성이 양호하게 나타났다. 그림 3.3은 RTA와 DITA로 열처리한 PZT 박막의 P-E 이력특성을 보여주고 있다. 그림 3.4는 P-E 이력특성에서 나타난 잔류분극  $P_r$ (remanent polarization) 및 항전계  $E_c$  (coercive field)의 건조온도에 따른 의존성을 보여주고 있다. RTA 열처리한 시편 중 가장 양호한 특성은 건조온도 350[ $^{\circ}\text{C}$ ] 시편에서 포화분극  $P_s$  및 잔류분극  $P_r$ 의 값이 각각 27.1[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]와 13.7[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]로 가장 크게 나타났다. 이것은 표면 미세구조를 나타내는 그림 3.1 PZT 박막의 SEM 사진과도 일치하는 결과이다. PZT 박막의 소자에

이용 가능성을 결정할 항전계  $E_c$ 는 RTA 시편에서 DITA 시편보다 다소 작은 값을 나타내고 있다. 그 중에서도 RTA시편의 건조온도 350[°C]에서 가장 작은 값인 55.6[kV/cm]를 나타냈으며 DITA 시편에서는 건조온도 250[°C]에서 가장 큰 값인 87.0[kV/cm]를 나타냈다. 그림 3.5는 정전용량-인가전압의 특성을 보여주고 있다. DITA 열처리한 원쪽으로 치우치는데 이는 강유전체 박막내에 자



(a) RTA (b) DITA

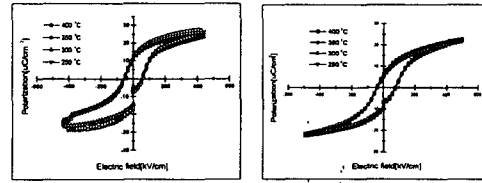
그림 3.1 RTA와 DITA 열처리에 따른 PZT 박막의 SEM 사진



(a) RTA (b) DITA

그림 3.2 열처리한 PZT 박막의 XRD 자료

발분극의 nonswitching 또는 다른 구조적인 결함에서는 RTA 열처리한 시편의 경우와 DITA 열처리한 시편의 경우에 대한 PZT 박막의 주파수-유전상수 특성을 보여 주고 있다. RTA, DITA 열처



(a) RTA (b) DITA

그림 3.3 열처리한 PZT 박막의 P-E 이력특성

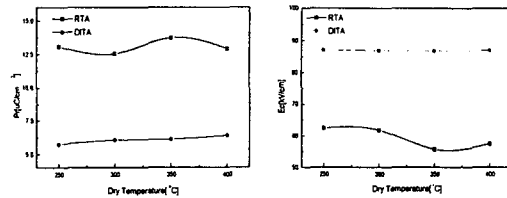
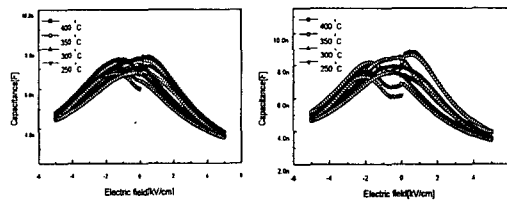
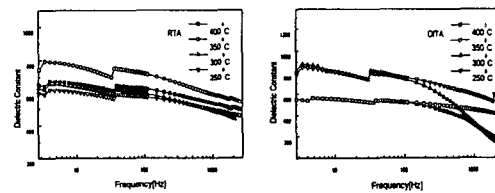


그림 3.4 PZT 박막에서 Pr, Ec의 온도 의존성



(a) RTA (b) DITA

그림 3.5 열처리한 PZT 박막의 C-V 특성



(a) RTA (b) DITA

그림 3.6 열처리한 PZT 박막의 C-f 특성

리한 모든 시편에서 주파수 증가에 따라 유전상수가 감소하였다. RTA시편에서의 유전상수 값은 건조온도 350[°C]에서 가장 높고 400[°C], 300[°C], 250[°C]의 순서로 작아졌다. 100[Hz]주파수에서의 그 값은 786, 625, 603, 587로 나타났다. 유전손실  $\tan \delta$ 는 400[°C]에서 6.7[%], 350[°C]에서 6.4[%], 300[°C]에서 7.7[%], 250[°C]에서는 9.2[%]로 나타났다. DITA 시편의 유전상수 값은 건조온도 250[°C]에

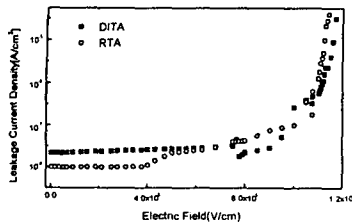


그림 3.7 PZT 박막의 I-V 특성

서 가장 높고 350[°C], 300[°C], 400[°C]의 순서로 작아졌다. 100[Hz] 주파수에서의 그 값은 762, 754, 582, 578로 나타났다. 유전손실  $\tan \delta$ 는 8.1[%], 9.2[%], 12.6[%], 13.0[%]로 나타났다. 그림 3.8은 RTA 및 DITA 열처리한 시편의 I-V 특성을 보여주고 있다. PZT 박막의 누설전류는 RTA 열처리한 시편의 경우  $10^{-8}$  order 근처에서 나타났으며, DITA 열처리한 시편의 경우는  $10^{-7}$  과  $10^{-8}$  차수 사이에서 나타났다. 절연과피전압은 DITA 열처리한 시편의 경우가 RTA 열처리한 시편의 경우보다 다소 높게 나타났다. 그 값은 각각 11[V], 8[V] 근처에서 나타났다. 강유전체 PZT 박막이 소자에 응용될 경우 양호한 동작전압의 특성이 될 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

Sol-Gel 스펀 코팅법으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 8회 multi-coating하여 250[°C]부터 400[°C] 사이의 온도구간에서 건조시켜 강유전성 PZT 박막을 제조한 후, RTA와 DITA 열처리를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SEM 사진의 미세구조와 XRD 분석 결과 코팅 후 350[°C]에서 건조한 시편의 표면 특성과 결정성이 양호하였으며, 건조 후의 열처리에서는 RTA 시편의 결정성이 DITA 시편보다 양호하였다. 페로브스카이트상은 350[°C]에서 5분 동안 건조시킨 RTA 시편에서 생성되어 있는 것이 보였다.
2. P-E 이력곡선에서 포화분극(Ps)과 잔류분극(Pr) 값은 RTA 시편이 DITA 시편보다 크게 나타났다. RTA 시편 중에서는 건조온도 350[°C]인 시편이 가장 양호한 특성을 보였는데 Ps 및 Pr의 값이 각각 27.1[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]와 13.7[ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]로 크게 나타났다. 항전계 Ec는 RTA 시편보다 DITA 시편이 다소 큰 값을 나타냈으며, 건조온도 350[°C],

RTA 시편의 Ec는 55.6 [kV/cm]로 나타났다.

3. 정전용량-인가전압 특성에서는 RTA 시편이 DITA 시편보다 정·부 인가전계에 대해 양호한 대칭성을 보였으며, RTA 시편은 건조온도에 따라 용량이 증가하는 경향을 보였다.
4. 주파수-유전상수 특성은 RTA, DITA 열처리한 모든 시편에서 주파수 증가에 따라 유전상수가 감소하였다. 건조온도 350[°C]일 때 100[Hz] 주파수에서 측정된 RTA 시편의 유전상수 값은 786으로 나타났으며  $\tan \delta$ 는 6.4[%]로 나타났다.
5. 누설전류 특성은 RTA 시편의 경우  $10^{-8}$  order 근처에서 나타났으며, DITA 시편의 경우는  $10^{-7}$  과  $10^{-8}$  order 사이에서 나타났으며, 절연과피전압은 RTA 열처리한 시편이 11[V] 근처로 DITA 열처리한 시편의 8[V]보다 높게 나타났다. 이상의 실험 결과에서 강유전성 PZT 박막은 고유전율 커패시터의 유전체 소자 DRAM이나 대용량 메모리 소자인 FRAM으로 응용성이 높을 것으로 생각된다.

#### 참고 문헌

1. D.L. Polla, W.P. Robbins, T.Tamagawa and C. Ye, MRS Symp. Proc. 276, 3, 1992.
2. J.F. Scott, C.A. Araujo, H. Brett Meadous, L.D. McMillan and A. Shawabkeh, J. Appl. Phys., 66(3), p.1444, 1989.
3. M.Sayer and K.Sreeniras, Science, 247, 1056, 1990.
4. Gene H. Haertling, J. Vac.Sci. Technol., A 9(3) 414, 1991.
5. S. B. Desu, Ferroelectric Thin Films, MRS Short Course, 1993.
6. Kinney, Wayne et al, A Non-volatile Memory Cell Based on Ferroelectric Storage Capacitor IEDM, Dec., 1987.
7. K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya and O.A. Dorokova, Integrated Ferroelectrics, Vol 3, 33 1994