

졸-겔법에 의한 강유전체 박막의 제작

이병수, 신태현*, 조기선*, 육재호*, 유도현*, 김용혁*, 김성오¹, 지승한², 이덕출
 인하대학교 전기과, *유한대학 전기과, ³안산공과대학 전기과, *경원전문대학 전기과 ¹삼성SDI, ²한양전력(주)

**Preparation of PZT ferroelectric thin films
 by sol-gel processing**

B.S.lee, T.H.shin, G.S.cho, J.H.yuk, D.H.you, Y.H.kim, S.O.kim, S.H.ji, D.C.lee
 inha univ. yuhan coll. ansan tech coll. kyungwon coll. samsung SDI. hanyang elec

Abstract - Crack-free and homogeneous compact and epitaxial lead zirconate titanate(PZT) ferroelectric thin films with perovskite structure have been prepared by sol-gel method. Tetrabutyl titanate, lead acetate and zirconium nitrate are used as raw materials. Glacial acetic acid is used as a catalyst. Ethylene glycol monoethyl ether is used as a solvent. The annealing temperatures of th thin films are 600~900°C. The values of the remanent polarization Pr, and the coercive field Ec, of the PZT ceramic thin films are 46, 35 μC/cm respectively.

1. 서 론

PZT는 강유전성, 압전성, 초전성을 갖는 재료로 메모리 소자, SAW(surface acoustic wave) filter, 적외선 감지소자(pyroelectric infrared detector)등 각종 전자부품재료로서 각광을 받고 있는 세라믹스 재료이다. 현재는 PZT재료를 박막화하고 이를 반도체공정을 거쳐 직접화, 소형화하므로써 한층 더 전자부품으로의 응용범위가 증대되고 있다[1-4]. PZT박막을 DRAM에 응용하기 위해서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류 및 높은 항전계 등의 전기적 성질이 요구되며, Fatigue특성의 향상을 위한 하부전극의 개발 및 반도체 공정에 적용할 수 있는 낮은 온도에서의 증착기술이 필요하다. 일반적으로 PZT 박막의 제조 방법에는 CVD[5], Sputtering[6], Laser ablation[7], 솔겔(Sol-Gel)법[8] 등이 있다. 현재 반도체 공정에서 주로 사용되고 있는 진공기술은 증착률이 낮고 다성분계 강유전체 박막 제조시 화학양론(Stoichiometry)을 맞추기 어려우며 고가의 장비가 필요한 단점이 있다. 따라서 최근에는 진공기술의 단점을 극복할 수 있고 대면적의 코팅이 가능하며 결함이 없는 박막의 제조가 용이한 솔-겔법과 같은 화학적 방법이 각광받고 있다. 특히 솔겔법은 출발물질의 취급이 어렵고, 사용되는 기판에 따라 목적으로 하는 물질의 결정화 거동이 다르며 후막의 제조가 어려운 단점이 있음에도 불구하고, 사용되는 출발원료가 분자상태에서 혼합되므로 솔 상태에서 목적으로 하는 산화물의 금속-산소 결합이 형성되어 최종 산화물 형성 및 강유전상의 박막 형성온도를 낮출 수 있어 반도체 기판의 손상을 최소화 할 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 DRAM용 고유전율 박막 Capacitor재료로서 PZT박막을 솔-겔 Spin coating법으로 제조하여 유전특성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

시편 제작용 Pb(Zr_{0.3},To.7)O₃ (PZT) sol을 제조하였으며, PZT의 합성을 위해 Ti-isopropoxide (Ti(OCH(CH₃))₂)₄, Lead acetate trihydrate (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O)와 Zr-propoxide (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄) 등이 원료로 사용되었다. Ethylene glycol (HOCH₂CH₂OH)는 촉매로 사용하였으며 2-Methoxy ethanlol (CH₃OCH₂CH₂OH)를 용매로 사용되었다. sol-gel 법에 의한 PZT박막의 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 Ti-isopropoxide, lead acetate trihydrate와 Zr-propoxide를 화학량론적으로 2-Methoxy ethanlol 에 용해하고 촉매로 Ethylene glycol을 사용하여 clear sol을 형성할때까지 교반하였다. 가수분해 촉중합후에 원하는 pH값과 점도를 가진 안정한 코팅용액이 형성되었다. wet film을 형성하기 위해 기판위에 용액을 떨어뜨리고 3000-6000rpm에서 spinning 하였다. wet film은 PZT무기박막을 형성하기 위해 400-500°C에서 30분 중간 열처리를 하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위해 앞선 과정을 여러번 반복하였다. 마지막으로 무기 박막은 PZT 강유전성 박막을 만들기 위해 600-900°C로 0.5-2시간 열처리를 하였다. alkoxide 한종류만이 전구체로 사용되었고, 가수분해와 축합의 속도조정에 용이하다.

PZT gel 의 열분석(DTA-TGA) 특성은 TA-SDT1500 thermal analyser를 사용 분석하였다. 결정학적인 PZT박막의 특성은 X-ray diffractometer로 조사하였으며, 박막의 표면형상의 관찰은 SEM을 이용하였고, PZT세라믹 박막의 P-E 특성은 modified Sawyer-Tower(RT66A)회로로 측정하였다.

2.2 Differential thermal and thermogravimetric analyses (DTA-TGA) PZT 젤 분말의 제조 및 분석(TGA-DTA 분석)

Spin-coating에 의해 제조한 PZT박막의 유기물 탈리 및 결정화 거동을 간접적으로 알아보기 위해 PZT 솔을 80°C oven에서 24시간 동안 강제 젤화시켜 PZT 젤 분말을 합성한 후 5°C/min의 승온속도로 공기중에서 800°C까지 TGA(열중량분석)-DTA(열시차분석)을 행하였다.

그럼 1은 제조된 젤 분말의 DTA-TGA를 분석한 결과이다. 70°C부근의 약한 흡열피크는 젤 구조내에 함유된 수분 및 알콜류의 휘발에 의한 것으로 열기성촉매에는 사용하였을 경우 가장 큰 질량 감소가 나타나며, 이는 열기성 촉매에 첨가로 인해 가수분해 및 축합 반응속도가 빨라져 수분 및 알콜의 함유량이 증가하였기 때문이라 생각된다. 303°C부근의 1차 발열피크는 젤 구조내 잔류하는 유기물의 연소에 의한 것으로 사료된다. 그러나 430-440°C 사이의 2차 발열 피크와 480-500°C사이의 3차 발열피크는 각각 비정질상에서 파이로클로로

상으로의 전이와 파이로클로로상에서 페로브스카이트상으로의 전이에 의해 나타나는 것으로 판단되며, 2차 발열피크는 쉘 구조내의 비정질상이 강유전상으로 전이되는 것으로 생각된다. 3차 발열피크의 경우 부분 가수분해 반응시 알콕사이드간의 물에 대한 반응성을 맞추어 주므로써 쉘의 균질성이 향상된 것에 기인한 것으로 생각된다.

2.3 Crystallographic properties PZT 박막의 X-선회절분석

제조한 PZT 박막의 열처리 후의 박막의 결정성의 발달과 결정화 거동을 조사하기 위하여 XRD pattern을 조사하였다. (30kV, 30mA, Phillips, PW1710) 그림 2는 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 을 3000rpm 8회 코팅한 후 650°C 열처리후 결정화된 PZT박막의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것으로 측정조건은 파장 1.5406Å의 CuKα 선을 이용하였고 scanning speed는 2°/min 으로 하여 20°~60° 까지 θ-2θ scanning을 하였다. XRD분석결과로 박막은 모두 다결정질의 안정상인 perovskite phase(100)(110)(111)(200)(211)를 형성하고 있으며 pyrochlore(222)와 같은 중간상(준안정상)은 관찰되지 않았다.

2.4 Sawyer-Tower 분석, P-E hysteresis곡선

그림 3은 60Hz, 6Vp-p의 인가전압하에서 하부전극이 Pt인 PZT(30/70)박막을 Sawyer-Tower회로를 이용하여 측정된 강유전성을 나타내는 P-E 이력곡선이다. 포화분극(saturation polarization:Ps)값은 46μc/cm²였으며, 잔류분극(remanent polarization:Pr)값은 35μc/cm²였다. 그림에서 보듯이 이력곡선의 모양이 왜곡되지 않고, 대칭성을 가짐을 볼수 있다. 그러나 반대로 비대칭적인 모양을 갖는 PZT박막을 메모리 소자로 이용할 때 비대칭적인 "+" "-"의 항전계 값과, 잔류분극 그리고 최대분극값을 갖게 되므로 전하량의 변화를 감지하는 sense amplifier가 동작하지 않거나, 오동작을 일으켜 잘못된 정보를 전달하게 된다. 즉, 이력곡선이 왜곡되지 않고, 대칭적인 모양을 갖는 것은 PZT박막을 메모리에 응용할 경우 매우 중요한 역할을 한다. 또한 PZT박막의 경우 Pt 전극인 경우 10¹⁰ cycle 정도의 반복 동작후 Pr은 약 60%이상, Ps는 50% 이상 감소가 일어나는데 이는 산소공공(vacancy)와 같은 결함들이 PZT박막의 상변태 도중 나타나는 결정립계(grain boundary)에 축적되거나[16] 전극과의 계면에 축적되어 [10] 공간 전하(space charge)를 생성하기 때문에 발생한다고 보고되고 있다.

2.4 Sawyer-Tower 분석, P-E hysteresis곡선

PZT 박막의 주사전자현미경 관찰 표면구조 SEM사진을 나타낸다.

제조된 박막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Model: Hitachi-X650)을 이용하였다. 시편은 8mA의 이온전류가 흐르는 ion coater를 이용해 금 코팅을 한후 20kV 전압의 가속전자를 조사시켜 발생하는 2차전자(secondary electron)을 이용하여 관찰하였다.

그림 4는 Pt 기판위에 성장된 PZT박막의 표면과 단면 분석 결과이다. 표면사진의 경우 Rosette상으로 보이는 grain이 잘 발달되어 있음을 보이며 대략 입경크기는 1.5μm로 나타나 기공 및 균열이 없는 치밀한 박막이 생성되었다. 단면사진의 경우, 매우 평활한 표면을 보이고 있으며 박막의 두께는 대략 7020Å를 나타내고 있다. Submicron의 매우 작은 입자들로 구성되어 있어 기판에 따른 단면의 morphology차이는 찾을 수 없었다.

3. 결 론

- (1) 졸겔법에 의해 Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O와 Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄를 perovskite 형 구조를 가지는 PZT 강유전박막을 제조하였다.
- (2) PZT epitaxial 박막은 졸겔법에 의해 (111) Pt film에 제조할수 있었다. PZT 세라믹 박막은 졸겔법에 의해 단결정 Si와 다결정 Pt film에 제조할수 있었다.
- (3) Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ 세라믹 박막의 Ps와 Pr은 각각 46, 35μc/cm²이었다.

(참 고 문 헌)

1. D. L. Polla, IEEE, ISAF, 127 (1992)
2. D. L. Polla, C. Ye, and T. Tamagawa, Appl. Phys. Lett, 59, 3539 (1991)
3. M. Sayer, Mat. Res. Soc., Fall Meeting, Boston, MA, Dec (1991)
4. D. L. Polla, W. P. Robbins, T. Tamagawa and C. Ye, MRS Symp. Proc. 276, 3 (1992)
5. M. Shimizu, T. Katayama, M. Sugiyama and T. Shiosaki, "Thin Film Growth of Pb(Zr, Ti)O₃ by Photo enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using NO₂" Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4074-77 (1993)
6. T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata and N. Hosokawa, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Multi-Target Sputtering" Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4061-64 (1993)
7. T. Ogawa, Hikidoh, H. Yashima, A. Morimoto, and T. Shimizu, "Ferroelectricity of lead-zirconate-titanate thin films prepared by laser ablation" *ibid.*, 501-506 (1992)

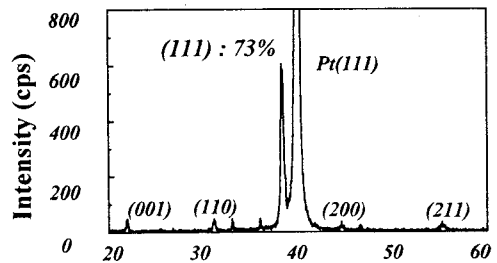
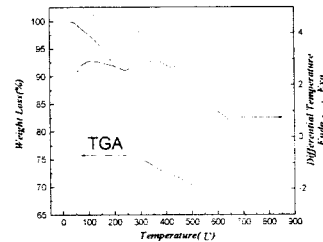


Fig. 1. TGA-DTA curve of the PZT powder.
Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of the PZT thin films prepared on Pt electrode.

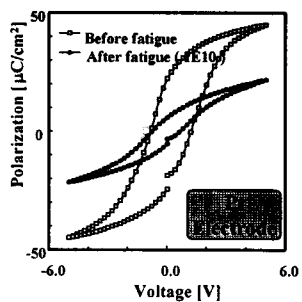


Fig. 3. Ferroelectric hysteresis loops of the PZT thin films prepared on Pt electrode.

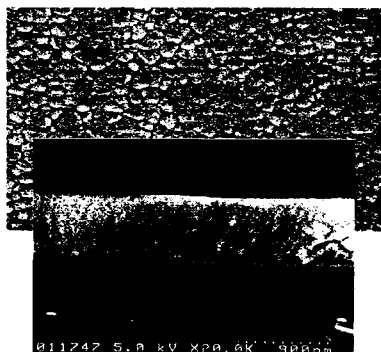


Fig. 4. SEM micrographs of the surface and the cross-section of the PZT thin films