

## Sol-Gel법으로 제조된 $PbTiO_3$ 강유전 박막의 구조적, 유전적 특성

김준한 · 백동수 · 박창엽

연세대학교 전기공학과

(1993년 1월 8일 접수)

### Structural and Dielectric Properties of $PbTiO_3$ Ferroelectric Thin Film Prepared by Sol-Gel Processing

Joon-Han Kim, Dong-Soo Paik and Chang-Yub Park

Dept. of Electrical Eng., Yonsei Univ.

(Received January 8, 1993)

#### 요 약

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 Pb-Ti stock solution을 제조하고, 이것을 이용하여 Pt가 coating된  $SiO_2/Si$  wafer 위에 spin coating하여 크랙이 없고 치밀한  $PbTiO_3$  박막을 제조하였다. Lead acetate trihydrate와 titanium isopropoxide를 사용하였으며, 제조된 stock solution을 부분수화시켜서 0.25 M의 coating solution을 제조하였다. 이 coating solution으로 4000 rpm에서 30초간 spin한 후 375°C에서 5분, 600°C에서 5분 동안 1차와 2차 열처리를 하였다. 소성은 공기중에서 승온속도 600°C/h로 900°C에서 1시간 동안 하였다. 막은 6회 coating하였으며 두께는 약 4000 Å 정도였다. 직경 0.8 mm의 원형으로 gold를 sputter하여 상부전극을 만들었다. 유전상수는 상온에서 약 275정도였고, 유전손실은 0.02였다. 상전이 온도(Curie Temp.)는 521°C였다. 이력곡선 측정 결과 항전계( $E_c$ )는 72 kV/cm이고, 잔류분극( $P_r$ )은 11.46  $\mu C/cm^2$ 였다.

#### ABSTRACT

In this study, we prepared Pb-Ti stock solution by sol-gel processing and deposited  $PbTiO_3$  thin film on a Pt coated  $SiO_2/Si$  wafer by spin coating using the stock solution. We used lead acetate trihydrate and titanium isopropoxide. The stock solution was partially hydrolyzed and finally a 0.25 M coating solution was prepared. We achieved spin coating at 4000 rpm for 30 seconds and heated the thin film at 375°C for 5 minutes and at 600°C for 5 minutes successively, first and second heating stage. And the thin film was finally sintered at 900°C for 1 hour in the air. The upper electrode of the thin film was made by gold sputtering and was circle shape with radius 0.4 mm. Measured dielectric constant, dissipation factor and phase transition temperature(Curie Temp.) were about 275, 0.02 and 521°C respectively. To observe ferroelectric characteristics we calculated  $P_r$ (remnant polarization) and  $E_c$ (coercive field) by hysteresis curve.  $E_c$  was 72 kV/cm and  $P_r$  was 11.46  $\mu C/cm^2$ .

#### 1. 서 론

1950년대 중반 자성체를 이용한 메모리 소자의 연구와 병행하여, 강유전 특성을 이용한 메모리 소자에 대한 연구가 시작되었고, 페로브스카이트 구조를 가지는 물질에 대한 강유전 박막으로의 응용이 시도되기 시작하였다. 1955년 Feldman이 flash evaporation을 이용하여 Pt기판 위에  $BaTiO_3$  후막을 형성한 이래 미국과 일본의

회사와 학계에서 1970년대 중반까지 연구를 하여 왔으나 실제 응용에는 성공하지 못하였다<sup>1)</sup>. 이후 1980년대 초 반까지 연구보고가 거의 없었으나, 반도체 산업의 발전으로 메모리 소자의 고집적화가 절실히 요구됨에 따라서, 기존의 메모리 소자의 캐패시터로 사용되고 있는  $SiO_2$ 에 비하여 유전율이 높고 강유전 특성을 가지는 PZT계 박막에 대한 관심이 증가하기 시작하였다. 그리하여 1980년대 중반부터 미국과 일본을 중심으로 PZT계 박막을

메모리 소자에 응용하기 위하여 연구가 활발히 진행 중이다. 1989년 미국 Texas Austin 대학의 Tasch 교수는 IEDM에 PZT의 박막의 RAM으로의 응용가능성을 최초로 평가하였다<sup>3)</sup>.

강유전체 박막은 메모리 소자로의 응용외에 초전형 센서<sup>4)</sup>와 탄성표면파 소자용 기판<sup>4)</sup> 그리고 건기광학소자<sup>5)</sup> 등으로의 응용이 가능하다.

현재 세계적으로 연구되고 있는 강유전 박막의 제조 방법으로는 CVD법<sup>6)</sup>, Sputter법<sup>7)</sup>, Sol-Gel법<sup>8)</sup> 등의 세 가지로 크게 분류할 수 있으며, 특히 이중에서 Sol-Gel법은 sputter와 같은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법(PVD)과는 달리 화학 당량적 제어, 균일한 박막 제조, 저온 소성 및 제조 원가 절감 등의 이유 때문에 활발히 연구되고 있는데, 특히 고가의 장비가 필요치 않다는 점과 손쉽게 박막을 제조할 수 있다는 점 때문에 본 연구에서는 이 방법을 통하여 박막을 제조하였다.

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하기 위하여 알콕사이드 용액을 제조하고, 이 용액을 부분 수화시키고 HNO<sub>3</sub>를 촉매로 사용하여 coating solution을 만들었다. 또한 이 coating solution의 DT/TG 분석을 하여 온도에 따른 중량변화와 상태변화를 분석하여 박막의 건조 및 소성 등의 열처리 조건을 결정하는데 참고하였으며, Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 spin coating하여 소성온도 900°C 공기중에서 1시간 동안 열처리하여 균열이 없고 치밀한 박막을 만들었다. 시편의 XRD 분석, SEM 분석을 통하여 결정 형성 및 격자구조, 미세구조를 살펴보았으며, 유전율 및 유전율의 온도특성, 이력곡선 특성을 측정하였다.

## 2. 실험

Stock solution을 제조하는 방법은 Budd와 S.L. Swartz 등의 논문을 바탕으로 하였다<sup>9)</sup>. 원료물질로는 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 사용하였으며, 용매로는 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O의 결정수 및 Stock Solution 제작시 Solution과 반응 가능성이 있는 공기중의 수분을 제거하기 위하여, 끓는점이 125°C 인 2-Methoxyethanol을 사용하였다. 소성 과정중의 Pb 휘발을 고려하여 10 wt%의 Pb를 과잉 첨가하였으며, 제작 과정중 공기중의 수분과 반응하는 것을 막기 위하여 수분을 제거한 N<sub>2</sub> 분위기하에서 제작하였다. 최종적으로 제작된 Solution은 1 M solution이 되게 하였으며, 마찬가지로 공기와의 접촉을 피하기 위하여 완전히 밀봉된 시약병에 보관하면서 사용시 주사기를 이용하여 조금씩 빼내어 사용하였다. 제작 공

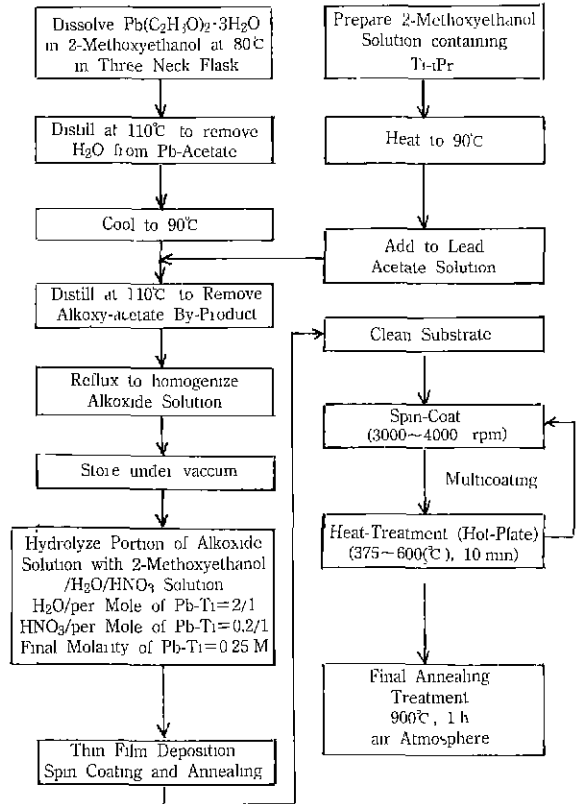


Fig. 1. Fabrication process used for Sol-Gel PbTiO<sub>3</sub> thin film.

정은 Fig. 1에서 자세히 소개하였다. 이렇게 하여 제조된 Pb-Ti solution은 partially hydrolysis하여 약 24시간 aging한 후 coating 용액으로 사용하였다. 이때 H<sub>2</sub>O와 촉매의 비는 Fig. 1에 나타내었다. 이렇게 하여 제조된 coating solution은 공기와 차단된 밀폐 시약 병에 보관한다. 이때 solution 내부에 수화 과정에서 약간의 부유물과 불순물이 발생하는데, 이는 coating하기 전에 0.2 μm의 filter(Gelman Science 4225)를 사용하여 제거한 후 사용하였다.

기판으로는 Pt가 coating된 SiO<sub>2</sub>/Si wafer를 사용하였으며, 기판은 solution을 coating하기 전에 750~800°C 사이에서 N<sub>2</sub> 분위기로 1시간 열처리한 후 세척하여 사용하였다. N<sub>2</sub> 중에서 열처리하면 Pt와 접해있는 SiO<sub>2</sub>와의 adhesion이 향상될 것으로 기대되어서 기판의 안정성이 증가될 것으로 생각되었다. 기판은 열처리 후 유기 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기와 methanol을 사용하여 세척하였다. 마지막으로 증류수로 세척하고 고순도 질소로 물을 제거한 후 oven에서 건조하여 기판의

준비를 마쳤다. 박막의 형성방법은 spin coating법을 사용하였으며, coater는 Headway Research사의 장비를 사용하여 4000 rpm에서 30초간 spinning하였다. 박막의 두께는 stock solution의 점도와 밀도에 의해서 조정될 수 있고, 또 spin 속도에 따라서 조정할 수도 있다. 여러층으로 coating할 경우 stock solution의 농도가 너무 짙으면 균열이 발생할 가능성이 증가하게 되고, 너무 농도가 낮을 경우에는 원하는 두께를 얻기 위하여 여러번의 반복 열처리가 필요하기 때문에 적절한 농도가 요구되는데, 본 실험에서는 최종 coating solution을 0.25 M로 하였다. 또한 coating된 박막을 건조나 소성할 때 solvent의 휘발과 유기물의 연소로 인한 체적 변화 때문에 커다란 내부 응력이 발생하게 된다. 이때 주로 균열이 발생하게 된다 또한 박막과 기판 사이의 열팽창률의 불일치로 균열이 발생하게 된다. 그러나 박막과 기판사이의 adhesion이 좋아서 내부 응력이 박막에 균등하게 분포되고 응력의 집중이 발생되지 않는다면, 박막은 열처리 과정에서 균열없이 완성될 수 있을 것이고 내부 응력은 소성 과정에서 부분적으로 완화될 수 있을 것으로 생각되었다. 따라서, 본 연구에서는 Si wafer와 하부 전극물질인 Pt 사이에 SiO<sub>2</sub>층을 buffer layer로 삽입시킨 기판을 사용하였으며, 열처리를 통하여 SiO<sub>2</sub>와 Pt 사이의 adhesion을 향상시켜 기판을 안정화시켰다. Coating된 박막은 amorphous상태이다. 따라서 열처리 과정은 이 organic amorphous상태의 박막을 inorganic polycrystal ceramic으로 변화시키는 과정으로 박막 제작에 있어서 가장 중요한 과정이다. 이 열처리 과정은 박막의 균열, 결정구조, 결정립의 크기, 표면 평활도 등에 지대한 영향을 미치게 되리라 생각된다.

Coating이 끝나면 375°C에서 5분, 600°C에서 5분 동안 두번의 열처리 과정을 거친 후 승온속도 600°C/h로 공기중에서 900°C 1시간 동안 소성한다. 소성된 시편은

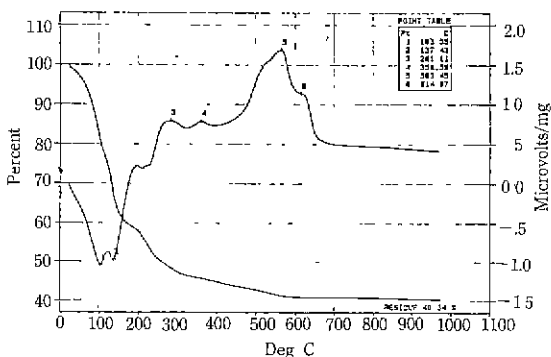


Fig. 2. TG/DT analysis of Pb-Ti coating solution.

sputtering을 이용하여 상부 전극을 형성하였다. 이때 전극은 gold를 사용하였으며, 절치한 상부 전극의 직경은 0.8 mm의 원형이었다. 하부 전극은 시편의 한쪽 끝을 부식시키거나 cutting한 후 silver paste로 연결하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Coating solution의 TG/DT 분석

Sol-Gel법으로 제조한 Pb-Ti coating solution의 TG/DT 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 100°C 부근에 나타나는 흡열 peak는 H<sub>2</sub>O와 용매인 2-Methoxyethanol의 증발로 나타나는 것으로 생각되며, 300~400°C 사이에 나타나는 peak는 유기물의 연소로 나타나는 것으로 생각된다. 500~600°C 에서 나타나는 큰 발열 peak는 산화 물질로 변화하면서 나타나는 것으로 생각되어지며, 650°C 부근의 peak는 잔존 유기물의 연소로 발생하는 것으로 생각되어진다. 이와 같은 DT분석을 통하여 박막의 건조 조건 및 소성 조건을 결정하는데 참고하였다.

#### 3.2. 구조적 특성 분석

Fig. 3은 6회 coating하여 공기 중에서 900°C 1시간 소성한 시편의 XRD 분석 결과이다. Peak의 형태로 보아 격자구조는 정방정상이고, 격자상수 a=3.911 Å, c=4.081 Å으로 정방성(c/a)은 1.043이었다. 이것은 bulk PbTiO<sub>3</sub> 단결정의 정방성(c/a=1.064)에 비하여 상당히 작은 값이다. 정방성이 큰 PbTiO<sub>3</sub> 조성의 경우 소성시 상전이점 통과 과정에서 격자 변위로 인한 응력발생으로 미세균열이 생겨서 순수한 bulk PbTiO<sub>3</sub>의 제조가 매우 어렵다. 그러나 본 실험에서 균열이 없고 치밀한 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조 할 수 있었던 이유 중의 하나는 정방성이

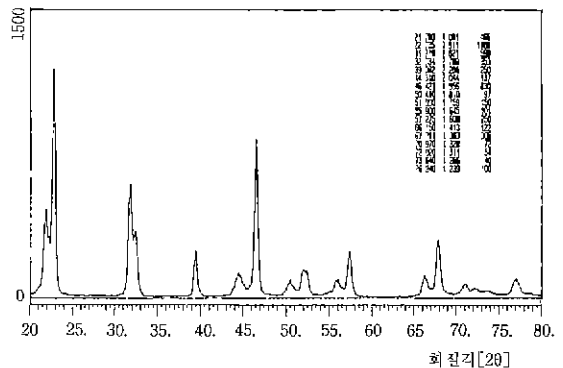
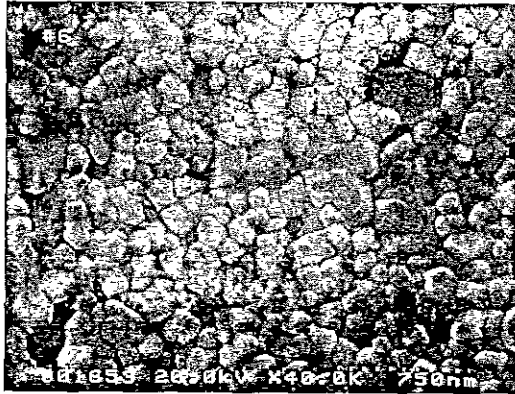


Fig. 3. XRD pattern of the PbTiO<sub>3</sub> thin film deposited on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate.



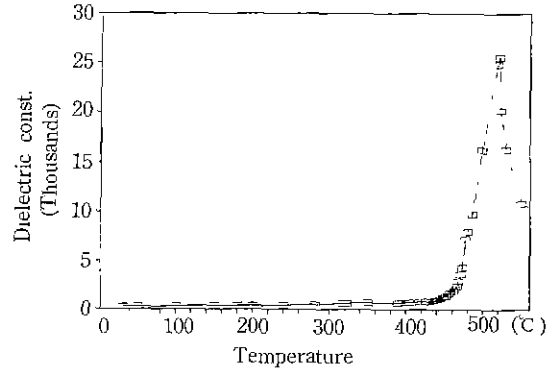
(a)



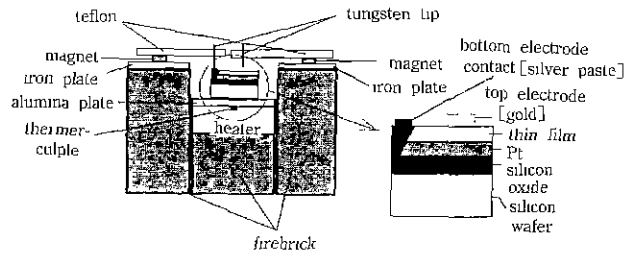
(b)

Fig. 4. SEM micrographs surface and cross-section of the PbTiO<sub>3</sub> thin film.

작아서 격자 변위로 인한 내부응력의 발생을 감소시킬 수 있기 때문이었다. 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>의 경우 Ps(자발분극)의 크기는  $(c/a-1)^{1/2}$ 에 비례한다고 하는데<sup>10)</sup>, XRD 분석 결과를 고려할 때 본 실험에서 제작한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 Ps값이 bulk PbTiO<sub>3</sub>에 비하여 작으리라 예상된다. 일반적으로 PbTiO<sub>3</sub>의 XRD 분석 결과를 보면 (101)면이 주 peak로서 (100)면이나 (200)면의 peak보다 크게 나타나지만 본 실험의 결과에서는 (100)면과 (200)면의 회절 강도가 주 peak인 (101)면의 회절강도 보다 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 이것은 기판으로 사용된 silicon wafer의 성장방향에 영향을 받은 것으로 생각되어진다. 본 실험에서 사용된 silicon wafer는 (100) 방향의 것을 사용하였으며 이의 영향으로 고온 소성과정에서 PbTiO<sub>3</sub> 박막이 (100) 방향으로 배향된 것으로 생각되어진다. Chen 등의 보고에서도 이와 비슷한 결과를 보이고 있다<sup>12)</sup>. 이 XRD 분석 결과만으로 볼 때 이상은 발견되지



(a) Dielectric constant versus temperature curve of the PbTiO<sub>3</sub> thin film



(b) Test equipment of dielectric constant versus temperature

Fig. 5. Dielectric constant versus temperature for the PbTiO<sub>3</sub> thin film and test equipment.

않았다. Pb의 휘발이나 산소의 결핍으로 인한 이상의 발생이나 Pb/Ti의 stoichiometry에 대한 분석은 박막의 누설전류나 fatigue 특성에 많은 영향을 미칠 것으로 생각되며, 이 부분에 대한 연구가 현재 진행 중에 있다. Fig. 4는 시편의 표면과 단면 사진으로, 사진 (a)를 살펴 보면 표면의 몇 군데 극히 작은 기공이 존재하지만 bulk ceramic과 거의 비슷한 매우 치밀한 구조를 보이고 있고 grain과 형태가 판이한 이상은 확인되지 않았으며, lineal intercept법으로 입경의 크기를 계산한 결과 약 200 Å였다. PbTiO<sub>3</sub>는 소성중 격자변위가 커서 미세 균열 발생 가능성이 큰 조성이지만, SEM을 통하여 표면과 단면을 관찰한 결과 미세균열을 포함하여 어떠한 균열도 발견할 수 없었다. 입경이 작기 때문에 입경 내부에서 발생하는 격자변위로 인한 내부 응력을 최소화할 수 있었으며, 또한 내부응력을 완화시킬 수 있는 입계의 면적이 넓어지게 되어서 격자변위로 발생할 수 있는 미세 균열을 방지할 수 있었다. Fig. 4의 (b)는 6회 coating한 박막의 단면으로 두께는 약 4000 Å 정도였다. 따라서 1회 coating시 약 700 Å 정도로 막이 형성됨을 알 수 있다.

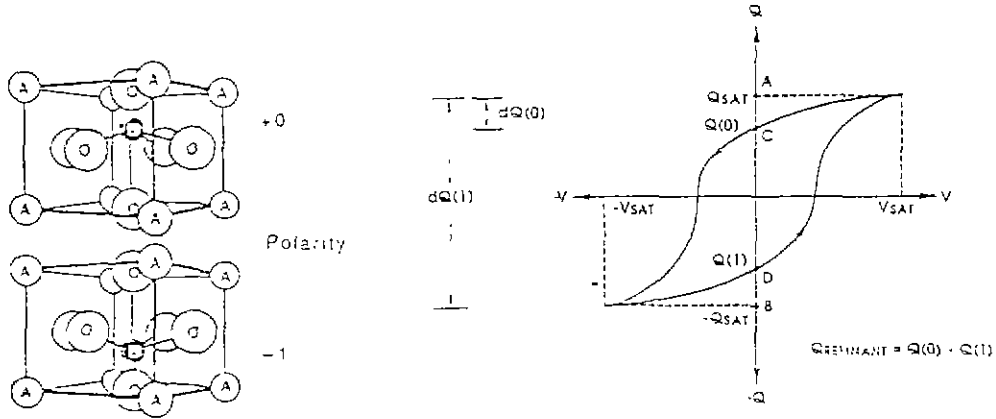


Fig. 6. Unit cell structure and hysteresis curve of perovskite ferroelectric material<sup>[11]</sup>.

3.3. 유전적 특성

유전상수 및 유전손은 GW사의 Digital LCR meter (Model : LCR 2430)로 1kHz에서 C값을 측정하여 계산하였다. 상온에서의 유전상수는 275였으며, 유전손실(tanδ)은 0.02였다. Fig. 5(a)는 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 상전이 온도(Curie temperature)는 521°C 이고, 이때의 유전상수 값은 약 24000이었는데, 이 값은 단결정 PbTiO<sub>3</sub>의 상전이 온도(490°C)에서의 유전상수 8000보다 약 3배였다. Fig. 5(b)는 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하는 기구를 나타내었다.

이력곡선 측정은 강유전 특성을 가장 잘 설명해 줄 수 있는 실험이다. PbTiO<sub>3</sub>나 PZT를 DRAM용 capacitor로 응용하려는 이유는 첫째, 기존의 SiO<sub>2</sub>보다 유전율이 상당히 크기 때문이고, 둘째는 강유전 특성을 이용하여 nonvolatile RAM으로 응용하려는 데 있다. 두번째의 nonvolatile RAM을 실현하기 위해서는 강유전 특성이 매우 중요하다. Fig. 6은 전계인가에 따른 페로브스카이트 구조의 격자 변위와 이력곡선에서의 잔류분극에 따른 정보의 저장을 나타낸 그림이다. 박막의 이력곡선을 측정하기 위하여 sawyer-tower 회로를 이용하였으며, 막의 두께가 1 μm 미만이므로, 전원은 function generator를 사용하였으며, 이 function generator의 출력을 Op-Amp를 이용하여 증폭하였다. Capacitor는 박막의 유전율을 고려하여 100 nF을 사용하였다. Fig. 7에 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 hysteresis 곡선을 나타내었다. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 자발 분극(Ps)과 잔류 분극(Pr), 항전계(Ec)는 각각 15.12 μC/cm<sup>2</sup>, 11.46 μC/cm<sup>2</sup>과 72 kV/cm이었다. 앞절에서의 XRD 분석 결과 정방성이 bulk PbTiO<sub>3</sub>에 비하여 작은 결과로 Ps와 Pr값도 작게 나타났다.

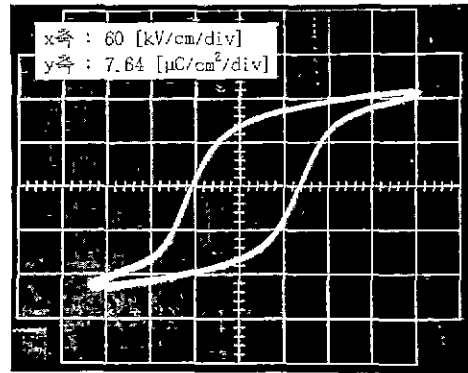


Fig. 7. Hysteresis curve of the PbTiO<sub>3</sub> thin film.

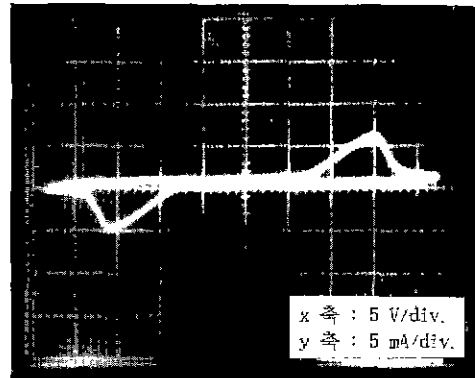


Fig. 8. I-V curve of the PbTiO<sub>3</sub> thin film.

Fig. 8은 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 I-V 특성곡선으로 박막과 저항 1K를 직렬로 연결하여 룩니퍼(1 KHz)를 입력하고 저항에 걸리는 전압을 oscilloscope를 이용하여 측정하였다.

상부 전극이 원형이고 반경이 0.4 mm, 박막의 두께가 4000 Å임을 이용하여 전압에 따른 누설 전류의 값을 계산할 수 있다.

#### 4. 결 론

Sol-Gel법을 이용하여 균열이 없고 치밀한 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 375°C 와 600°C 의 두단계의 열처리 과정을 거쳐서, 승온속도를 600°C/h로 소성온도 900°C 에서 1시간 공기중에서 소성하여 제조하는데 성공하였다. 박막의 격자상수는 a=3.911 Å, c=4.081 Å으로 정방성(c/a)은 1.043이었다. 전자현미경으로 관찰한 입경의 크기는 약 200 Å 정도였으며, 매우 치밀한 구조를 가지고 있었다. 1 kHz에서 측정된 박막의 유전상수는 상온에서 275였고 유전손실은 0.02였으며, 상전이 온도는 521°C 였고 이때의 유전상수는 24000이었다. 이력곡선 측정 결과 항전계는 72 kV/cm이고 잔류분극은 11.46 μC/cm<sup>2</sup>이었다.

#### REFERENCES

1. R.A. Roy, K.F. Etzold, and J.J. Cuomo, "Ferroelectric Film Synthesis, Past and Present: A Select Review," *Mat Res. Soc. Symp Proc*, **200**, 141-151 (1990)
2. Laureen H. Parker and Al F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs," *IEEE CIRCUIT AND DEVICES MAGAZINE*, 17-26, Jan. (1990).
3. R. Tagayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films and Their Crystallogra-

- phic, Pyroelectric, and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989).
4. K. Sreenivas and M Sayer, "Characterization of Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Film Deposited from Multi-Element Metal Targets," *J. Appl Phys.*, **64**(3), 1484-1493 (1988).
5. Hideaki Adachi and Kiyotaka Wasa, "Sputtering Preparation of Ferroelectric PLZT Thin Films and Their Optical Applications," *IEEE Trans U.F.F.C.*, **38**(6), 645-655 (1991).
6. B.S Kwak, E.P. Boyd and A Erbil "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films," *Appl. Phys Lett.*, **53**(18), 1702-1704 (1988).
7. S.B. Kurpanidhi, N. Maffei, M. Sayer, and K. El Assal, "Rf-planar Magnetron Sputtering and Characterization of Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Films," *J Appl. Phys.*, **54**(11), 6601-6609 (1983).
8. K.D. Budd, S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PZT, and PLZT Thin Films," *Brit Cer. Proc.*, **36**, 1072 (1985).
9. S.C. Swartz, S.J. Bright, J.R. Busch and T.R. Shrout, "Sol-Gel Processing of Ferroelectric Thin Films," Processing of the Ceramics and Technology Congress (Symposium on Nonlinear Optics and Electro-Optics), Ceramic Transition, 14 (1990).
10. 박창엽, 압전세라믹스, pp. 76, 김영출판사. 1987.
11. Joseph T. Evans and Richard Womack, "An Experimental 512-bit Nonvolatile Memory with Ferroelectric Storage Cell," *IEEE Jour. of SOLID-STATE CIRCUITS*, **23**(5), 1171-1175 (1988).
12. Chiahong Chen and Daniel F. Ryder, "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1495-1498 (1989).