

## 졸-겔법으로 제조한 $\text{PbTiO}_3$ Interlayered PZT 박막의 미세구조와 강유전 특성

임동길\* · 최세영\* · 정형진 · 오영제

한국과학기술연구원 세라믹스부

\*연세대학교 세라믹공학과

(1995년 7월 25일 접수)

### Microstructure and Ferroelectric Properties of Sol-gel Derived $\text{PbTiO}_3$ Interlayered PZT Thin Films

Dong Kil Yim\*, Se Young Choi\*, Hyung Jin Jung and Young Jei Oh

Division of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech.

\*Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

(Received July 25, 1995)

#### 요 약

Acetylacetone를 첨가하여 안정화된 0.2M의 PT, PZT(52/48) sol을 사용하여 spin-coating 법으로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT(52/48) 박막을 제조하여, 미세구조와 강유전 특성을 고찰하였다. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판상에서 제조된 PZT(52/48) 박막은 700°C 열처리에서도 파이로클로어상이 관찰되었으며, 약 1.2~1.6 μm의 rosette 구조를 나타내었다. PZT 박막과 전극 사이에 약 130 Å의 PT 층이 삽입된 PT interlayered PZT 박막은 550°C 이상의 열처리에서 단일 페로브스카이트상을 형성하였으며, 직경 약 0.1~0.16 μm의 균일한 주상형 grain으로 구성되어, 미세회소자 응용에 적합한 미세구조를 나타내었다. PT interlayered PZT 박막은 500°C의 낮은 열처리에서도 전형적인 P-E hysteresis loop을 나타내었으며, 강유전 특성치는 열처리 온도와 함께 증가하여 700°C에서 가장 우수하였으며, 750°C에서는 감소하였다. 700°C, 20분의 열처리 조건에서 PZT(52/48) 박막은 P<sub>s</sub>=38.8 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=10.0 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=65.3 kV/cm 값을, PT interlayered PZT(52/48) 박막은 P<sub>s</sub>=28.5 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=9.8 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=76.1 kV/cm 값을 각각 나타내었다.

#### ABSTRACT

Microstructure and ferroelectric properties of sol-gel derived PZT(52/48) and PT interlayered PZT(52/48) thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates were investigated. Films were fabricated using Acetylacetone chelated PT and PZT(52/48) sols. PZT(52/48) thin films annealed at 700°C for 20 min showed the rosette structure with the size of 1.2~1.6 μm and the pyrochlore phase was contained. PT interlayered PZT thin films, which is inserted by PbTiO<sub>3</sub> thin layer with the thickness of 130 Å between PZT thin film and electrode, consisted of a single perovskite phase after annealing above 550°C. They exhibited the uniform and columnar grains of 0.1~0.16 μm, which are applicable for microelectronic device including non-volatile memory. Typical P-E hysteresis loops could be obtained from PT interlayered PZT thin film at as low as the annealing temperature of 500°C. Ferroelectric properties of PT interlayered PZT thin films were improved as increasing annealing temperature up to 700°C, and then deteriorated at 750°C. PZT(52/48) and PT interlayered PZT(52/48) thin film annealed at 700°C for 20 min displayed P<sub>s</sub>=38.8 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=10.0 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=65.3 kV/cm and P<sub>s</sub>=28.5 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=9.8 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=76.1 kV/cm, respectively.

**Key words:** Sol-gel, PZT thin film, PbTiO<sub>3</sub> interlayer, Ferroelectric

## 1. 서 론

메모리 반도체산업의 발전과 함께 전기의 공급이 차단된 후에도 정보가 남아있는 비휘발성메모리(non-volatile memory)인 강유전성메모리(FERAM, ferroelectric RAM)가 최근에 활발히 연구되고 있다<sup>1)</sup>. 특히 PZT[Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>]는 특유의 구조적 특성에 의한 높은 유전상수, 초전계수, 자발분극으로 인하여 근래에 가장 널리 연구되는 물질의 하나로, 비휘발성 메모리 이외의 잠재적 응용 분야는 탄성표면파 소자(surface acoustic wave device)<sup>2)</sup>, 적외선 센서(infrared sensor)<sup>3)</sup>, 전기광학소자(electrooptic device)<sup>4)</sup> 등으로 매우 넓다. 현재까지 강유전성 PZT 박막의 제조에는 chemical vapor deposition(CVD)법<sup>5)</sup>, evaporation법<sup>6)</sup>, sputtering법<sup>7)</sup>, pulsed laser deposition법(PLD)<sup>8)</sup>, sol-gel법<sup>9)</sup> 등의 방법이 개발되었다.

PZT 박막은 Zr/Ti 조성비에 따라서 그 특성치가 달라지며, 특히 morphotropic phase boundary(MPB)로 알려진 PZT(52/48) 조성 박막의 특성이 가장 좋다고 알려져 있다. PZT(52/48) 박막은 수 μm 크기인 'rosette'라고 불리는 perovskite phase의 군체와 pyrochlore phase matrix로 구성된 미세구조적 특성을 갖고 있다. 이러한 rosette 구조의 박막을 사용하여 미세소자를 제작할 경우, memory circuit와 line 폭이 submicron 단위로 작아져 있기 때문에 각 memory cell의 정보 저장 능력인 charge storage가 위치에 따라서 다르게 되며, 소자의 reliability는 결정적으로 저하된다. 따라서 memory cell의 reliability의 향상을 위해서는 submicron 단위의 균일한 grain의 미세구조를 갖아야만 한다.

본 연구에서는 미세소자의 reliability 확보에 필수적인 submicron grain 구조를 갖는 PZT(52/48) 박막을 제조한 후 미세구조와 강유전 특성을 평가 하였다. Submicron grain 구조의 PZT(52/48) 박막의 제조를 위하여, PZT 박막에 비해 perovskite phase의 형성온도가 낮고, grain size가 작고 균일한 매우 얇은 PbTiO<sub>3</sub> 층을 하부백금전극과 PZT(52/48) 박막 사이에 도입하여 PbTiO<sub>3</sub> interlayered Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막(이하 PT interlayered PZT 박막)을 제조하였으며, 그에 따른 PZT 결정상 형성과 미세구조에 대한 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코팅용 sol과 박막의 제조

코팅용 sol을 제조하기 위한 출발 원료로서 lead acetate trihydrate[Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], zirconium n-propoxide

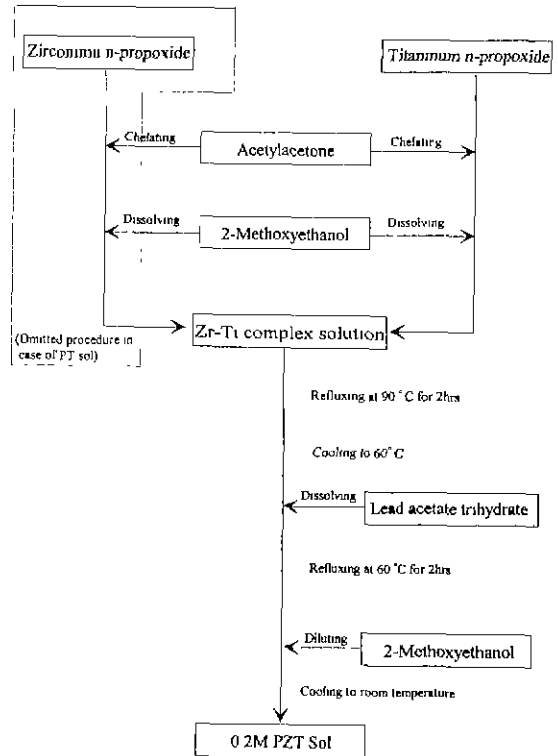


Fig. 1. Experimental flow diagram for the synthesis of coating sol.

xide[Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>], titanium iso-propoxide[Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]를 사용하였으며, 용매로서는 2-methoxyethanol[2-MOE, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]를 사용하였다. Sol의 안정성 향상을 위해 chelating agent로 acetylacetonone[CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, AcAc로 표기함]를 첨가하였다. 본 연구에서 제조한 코팅용 sol의 조성은 PbTiO<sub>3</sub>와 MPB 영역인 PZT(52/48)이었다.

사용된 유기금속화합물과 공기중 수분과의 반응을 최대한 억제하기 위하여 질소분위기에서 칭량한 직후 각 1당량의 AcAc를 첨가하여 용매인 2-MOE과 혼합하여 Ti, Zr-Ti 복합용액(complex solution)을 제조하였다. Ti, Zr-Ti 복합용액의 혼합과 반응을 충분히 해주기 위해 90°C에서 2시간 동안 refluxing 하였다. Ti, Zr-Ti 복합용액을 60°C까지 냉각한 후 탈수 과정 없이 lead acetate trihydrate를 첨가, 용해시킨후 2시간동안 refluxing 하여 코팅용 PT, PZT sol을 제조하였다. 최종적인 PT, PZT sol의 농도는 0.2M로 조정하여 사용하였다. 자세한 공정도는 Fig. 1과 같다.

박막시편은 Pt(1500 Å)/Ti(500 Å)/SiO<sub>2</sub>(3000 Å)/Si(100)

를 기판으로 하여 spin coating법으로 PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 두 가지 형태로 제조하였다. 이때 sol 제조 공정 중 외부로부터 유입될 수도 있는 불순물입자 제거를 위해 0.2 μm syringe filter를 사용하여 여과시켰다. 사용된 기판은 15×15 mm<sup>2</sup> 크기로 절단하여 세척한 후 표면의 잔류수분 제거를 위해 200℃의 hot plate 위에서 2분간 다시 건조하여 사용하였다. PZT 박막은 PZT(52/48) sol을 3000 rpm에서 30초 동안 spin coating한 후 350℃에서 2분간 건조하였으며, 원하는 두께의 박막을 얻기 위해 이 과정을 반복하였다. 또한 PT sol을 7000 rpm에서 30초 동안 spin coating한 후 350℃에서 2분간 건조하고, 550℃에서 30분간 열처리 한 후, 다시 위와 같은 방법으로 PZT 박막을 형성시켜 PT interlayered PZT 박막을 제조 하였다. 제조된 PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막은 platinum boat에 넣어 미리 500~750℃의 온도로 예열된 tube furnace에 직접 삽입하여 20분간 유지한 후 공기중으로 꺼내 급냉시키는 방식으로 최종 열처리하였다.

## 2.2. 측정 및 분석

제조된 PT, PZT sol의 조성은 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer(PolyScan61E, Thermo Jarrell Ash, USA)와 Atomic Absorption Spectrophotometer(SpectraAA800, Varian, USA)로 확인하였다. 제조된 박막의 두께는 최종 열처리를 하기전에 시편 표면을 사진식각공정을 이용해 일부분만 chemical etching(etchant=HF 1~2 droplet : HCl 10 ml : DI water 200 ml)하여 step을 만들어 alpha step(alpha-step 200, Tencor Instruments, USA)으로 측정하였다. 제조된 박막 시편의 열처리 온도에 따른 perovskite phase의 형성과 그 정도를 확인하기 위해 X-ray diffractometer[Cu Kα] (Philips Co., Holland)을 사용하였다. 박막의 열처리와 PT interlayer에 따른 morphology 변화를 관찰하고, 파 단면의 morphology를 관찰하여 결정상의 성장과 측정된 두께를 확인하기 위해 Field emission SEM(S4200, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 박막의 강유전 특성을 측정하기 위하여, 약 3500 Å 두께의 박막 시편을 metal-ferroelectric-metal (MFM)구조로 만들었으며, 상부전극은 직경 0.3, 0.5 mm의 dot를 가진 shadow mask를 사용하여 platinum을 sputtering하여 형성시킨 후 RT66A Standardized Ferroelectric Test System(Radiant Technologies, Inc., USA)을 사용하여 5~15 V 범위의 인가전압 하에서 virtual ground mode로 P-E hysteresis loop를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 코팅용 sol 특성과 박막 두께

코팅용 sol의 가장 중요한 조건의 하나는 화학안정성이다. 현재까지, 시간 경과에 따른 sol의 물성의 변화 및 그에 따른 최종 박막 물성의 변화에 대한 연구는 이미 많이 보고되어 있다<sup>10,11)</sup>. 이의 개선을 위한 방법으로서 sol의 가수분해속도와 중축합반응의 속도 조절을 위해 β-diketone 계열<sup>12)</sup>, amine 계열<sup>13)</sup>의 화학첨가제를 도입하여 sol의 안정성을 향상시켰다. 본 연구에서는 sol의 안정성을 위해 β-diketone 계열인 AcAc를 1당량 첨가하였다. 제조된 PT, PZT(52/48) sol은 증류수와 10 : 1로 혼합하여 보존기간이 1년이 지난 후에도 sol의 투명성과 결보기점도의 변화가 없는 정도로 안정성이 뛰어 났으며, sol의 조성은 ICP와 AA로 확인한 결과 1%의 오차 범위 이내에 있었다. 본 연구에서는 안정성이 뛰어난 AcAc 첨가 sol을 6개월 이상을 숙성한 후 박막 제조를 위한 코팅용 sol로 사용하였다. 박막의 두께는 1~20회까지 반복 코팅한 후, 각 횟수의 박막을 일부분 chemical etching한 후 alpha step으로 측정한 결과, 코팅 횟수가 증가함에 따라 박막의 두께는 직선적으로 증가하였다. 0.2M PT sol을 7000 rpm으로 spin coating 하였을 때 1회 코팅당 막의 두께가 130 Å/coating이었으며, 0.2M PZT sol을 3000 rpm으로 spin coating 하였을 때는 1회 코팅당 막의 두께는 260 Å/coating 임을 알 수 있었다. 이렇게 alpha step으로 측정된 박막의 두께는 박막의 파 단면을 SEM으로 관찰한 결과와 잘 일치하였다.

### 3.2. 결정화

Fig. 2는 PZT(52/48) 박막의 XRD patterns이다. 550℃에서 열처리한 박막의 경우 미세한 (100), (110) perovskite peak와 broad한 pyrochlore peak가 관찰된 것으로 보아, pyrochlore 상과 perovskite 상이 혼재하고 있는 것을 알 수 있다. 박막을 700℃에서 열처리한 경우엔 pyrochlore peak는 매우 작아진 반면, 모든 perovskite peak는 현저하게 증가하였고, 특히 (100) 방향이 가장 발달했음을 알 수 있다.

Sol의 제조 방법과 열처리 방법에 따라 다소 차이가 있지만, PT 박막의 perovskite phase로의 전이는 450~550℃의 온도 범위에서 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>. 본 연구에서는 interlayer로 사용한 PT 층의 열처리 조건을 perovskite 상의 형성에 충분하다고 여겨지는 550℃, 30분으로 선택하였다. Fig. 3은 500~750℃에서 열처리한 PT interlayered PZT 박막의 XRD patterns을

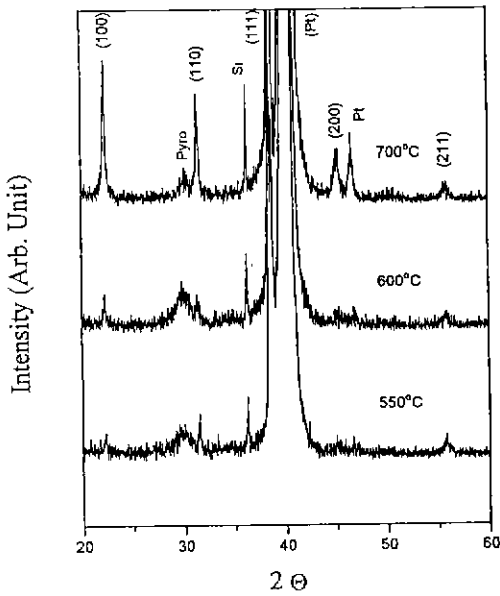


Fig. 2. XRD patterns of PZT(52/48) thin films with the various annealing temperatures.

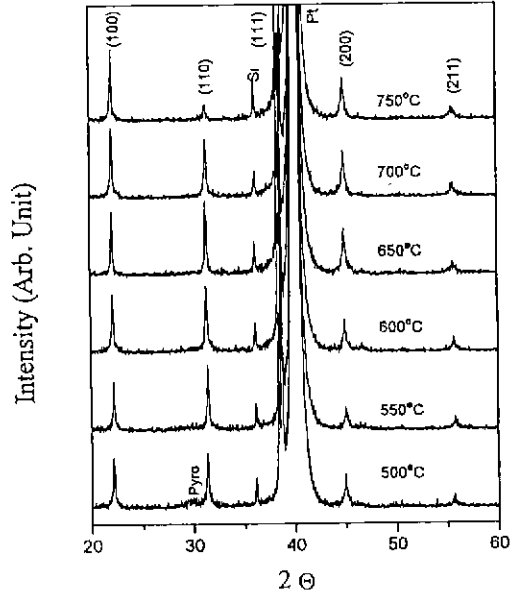


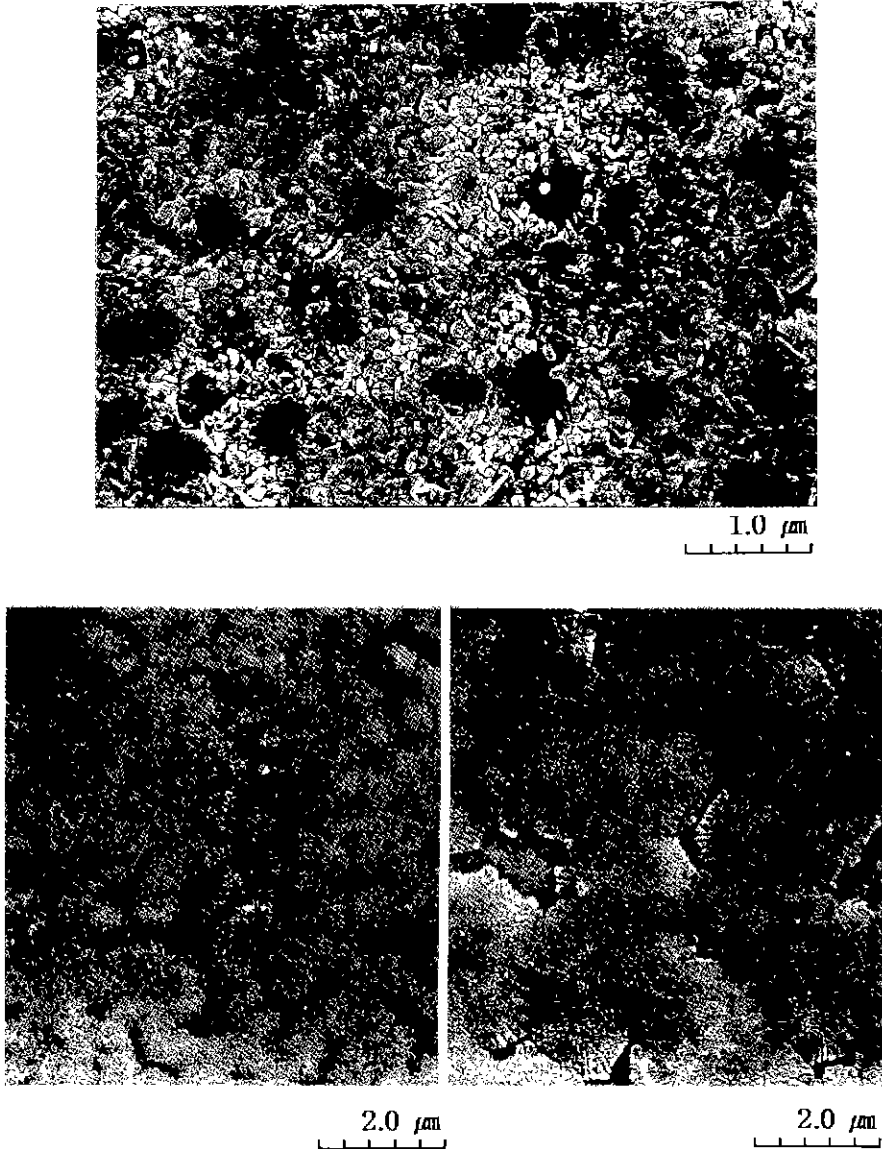
Fig. 3. XRD patterns of PT interlayered PZT thin films with the various annealing temperatures.

보여주고 있다. PT interlayer의 열처리 온도보다도 더 낮은 온도인 500°C에서 열처리한 박막에서도 대부분이 perovskite 상이었고, 단지 pyrochlore 상의 미미한 흔적만이 검출되었다. 550°C 이상의 온도에서는 perovskite 상만이 확인되었으며, 750°C에서는 perovskite (110)의 회절강도가 현저히 감소하였다. PZT는 PT와 PZ(PbZrO<sub>3</sub>)의 고용체로서, Zr의 함량이 많아질수록 perovskite 상의 형성을 위한 nucleation energy가 증가하여, 상전이 온도도 증가하게 된다<sup>15)</sup>. 또한 Kingon<sup>16)</sup>은 PZT(53/47) 박막의 E<sub>A(N)</sub>(activation energy for nucleation of perovskite phase)와 E<sub>A(CG)</sub>(activation energy for crystal growth of perovskite phase)를 각각 441, 112 kJ/mole라고 보고한 바 있다. 즉 nucleation을 위한 activation energy는 결정성장을 위한 activation energy보다 약 4배 가량이 크므로, nucleation energy를 줄이거나, 제거할 경우 기존의 온도보다도 더 낮은 온도에서 perovskite 상의 형성이 가능하게 된다. 따라서, PT interlayered PZT 박막은 interlayer로 삽입된 PT 층이 이미 perovskite 상을 형성하여 nucleation site를 제공함으로써 상대적으로 낮은 열처리 온도에서도 perovskite 상이 형성되는 것으로 생각된다. 한편, PT interlayered PZT 박막의 열처리 온도의 증가에 따른 XRD 회절강도가 거의 동일하였는데, 이것은 낮은 온도에서도 perovskite 상의 결정 형성이 충분히 진행되었음을 의미한다고 여겨진다.

### 3.3. 미세구조

Fig. 4는 interlayer로 삽입된 PT 층과 PZT(52/48) 박막의 morphology를 보여주는 SEM 사진이다. PT 층은 0.1 μm 이하의 미세하고 균일한 grain의 미세구조를 갖고 있으며, pyrochlore 상은 관찰되지 않았다. AES분석 결과 국부적으로 하부전극인 백금이 드러난 곳이 존재하는데, 이로보아 삽입된 PT 층이 약 130 Å 정도로 매우 얇아 완전하고 균일하게 하부백금전극을 코팅하지는 못하였음을 알 수 있다. PZT(52/48) 박막은 52/48 조성에서 전형적이라고 알려진 'rosette' 구조를 하고 있다 Fig. 4 (b)에서 나타난 바와 같이 550°C에서 열처리한 PZT 박막의 rosette 발달은 미미하며, 대략 0.6 μm의 독립된 perovskite grain들의 응집(aggregate)과 pyrochlore matrix를 이루고 있지만, 700°C에서 열처리했을 경우 대략 1.2~1.5 μm의 rosette가 연결되어 매우 치밀하게 발달하였으며, pyrochlore matrix는 비교적 제한된 곳에서만 남아 있었다. 이러한 박막의 미세구조는 Fig. 2의 XRD 결과와 일치하고 있다.

Fig. 5의 SEM 사진들은 PT interlayered PZT 박막의 열처리온도에 따른 morphology 변화를 보여주고 있다. PZT(52/48) 박막이 rosette 구조를 보였던 것과는 달리 PT interlayered PZT 박막은 grain 구조를 보이고 있다. 500°C의 경우, perovskite grain 사이에 pyrochlore 상이 부분적으로 관찰되고 550°C 이상의 온도에서는 아주 국



**Fig. 4.** SEM micrographs of PT and PZT(52/48) thin films.

- (a)  $\text{PbTiO}_3$  interlayer annealed at  $550^\circ\text{C}$
- (b) PZT(52/48) thin film annealed at  $550^\circ\text{C}$
- (c) PZT(52/48) thin film annealed at  $700^\circ\text{C}$

소적인 곳에서만 pyrochlore 상이 관찰되었다. PT interlayered PZT 박막내의 grain은 열처리 온도가 증가함에 따라 치밀화 되었으나, 그 크기의 변화는 없었다. Fig. 6은 PT interlayered PZT 박막의 단면 사진으로서, 박막이 주상형으로 성장한 것을 알 수 있다. 이러한 주상형 grain

구조는 XRD 분석과 Fig. 4의 SEM 사진에서 확인한 바와 같이 interlayer로 삽입된 PT 층이 약  $0.1\ \mu\text{m}$  이하의 perovskite 상의 grain으로 전극 위에 존재하여, PZT 박막의 nucleation site로서 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

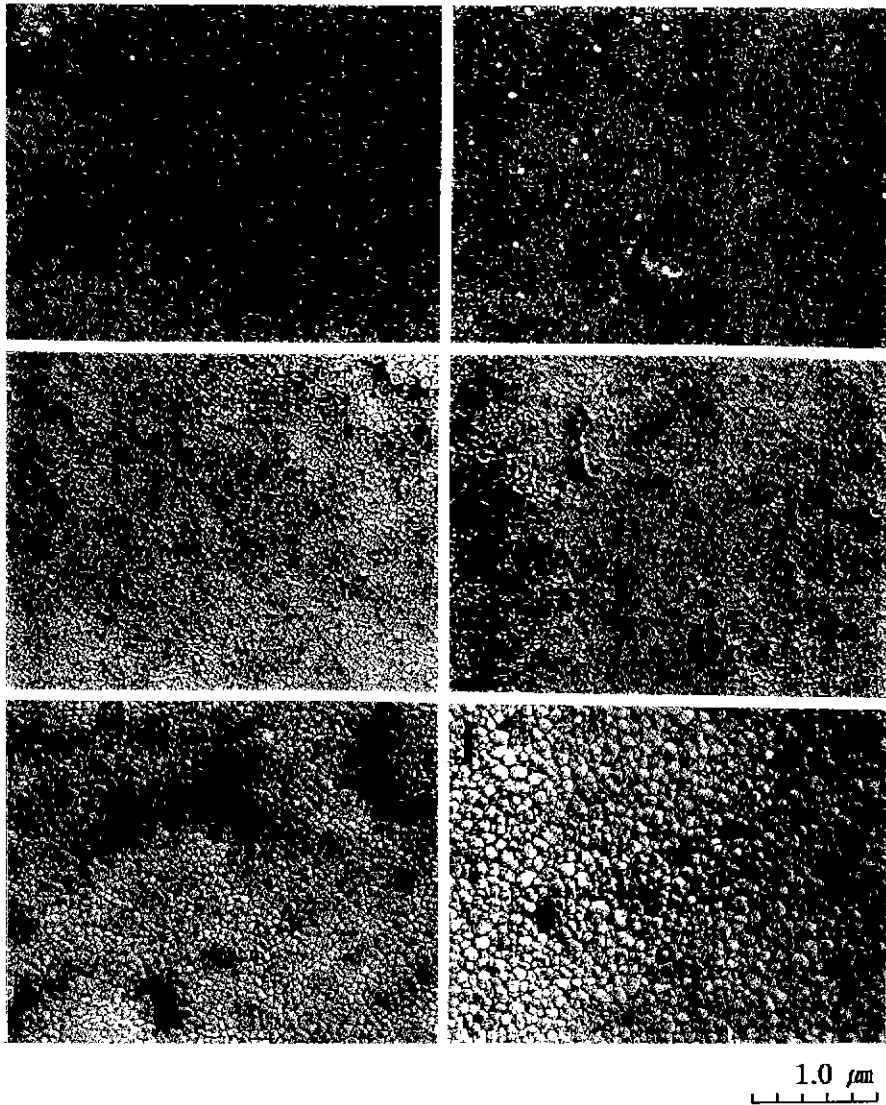


Fig. 5. SEM micrographs of PT interlayered PZT thin films annealed at (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C, and (f) 750°C.

### 3.4. 표면 분석

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 제조된 PT interlayered PZT 박막의 AES depth profile 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 박막내의 각 원소의 함량은 박막의 두께 증가를 위한 multiple coating 과정으로 인한 약간의 변동이 관찰되었지만, 전체 박막의 깊이에 따른 원소 함량의 변화는 거의 없이 균일하며 박막과 전극의 계면 또한 매우 sharp함을 알 수 있다. 이미 문헌에서 많이 보고된 Pb의 휘발과 기판으로의 확산은 일어나지 않았는데, 이는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판의 접착력 증진을 위한 열처리 과정에서

metallic titanium층이 titanium oxide층으로 산화되어 원소의 확산을 억제하는 buffer layer로서 작용한 것으로 생각된다. Kim 등<sup>17)</sup>은 Pb계 박막 제조시 alumina 박막을 buffer layer로 도입하여 Pb와 Si의 불필요한 확산을 방지하고 perovskite 결정상 형성이 향상되었다고 보고하였다. 또한 박막과 전극의 계면의 바로 윗 부분인 sputter time 33~35분 사이에서 Ti 함량은 증가하고, Zr 함량은 감소한 것을 관찰할 수 있는데, 이는 XRD와 cross-sectional SEM에서는 관찰하지 못했던 약 130 Å의  $\text{PbTiO}_3$  층의 존재에 의한 것이며  $\text{PbTiO}_3$  층과 PZT

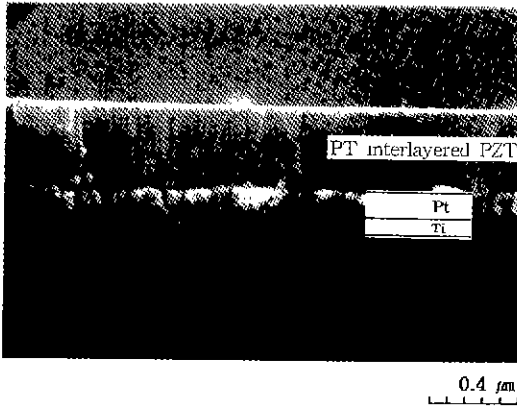


Fig. 6. The cross-sectional SEM micrograph of PT interlayered PZT thin film annealed at 600°C.

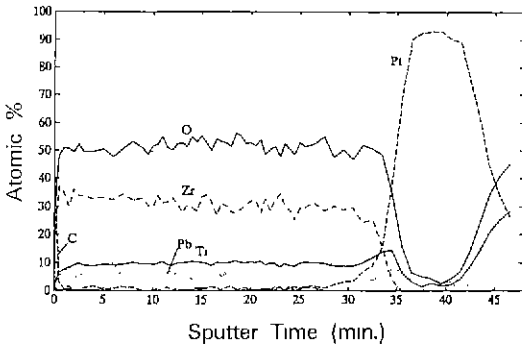


Fig. 7. AES depth profile of PT interlayered PZT thin film annealed at 700°C on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate.

박막은 독립된 층으로 존재하는 것이 아니라 고용체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

Sol의 조성이  $Pb/[Zr+Ti]=1/[0.52+0.48]$ 이고, 박막의 AES 분석에서 Pb, Zr, Ti 세 원소의 깊이에 따른 조성의 변화가 거의 없는 것으로 볼 때, 박막의 조성 역시 PZT(52/48)이라고 판단할 수 있다.

### 3.5. 강유전 특성

Fig. 8은 PZT(52/48) 박막의 P-E hysteresis loop를 나타낸 것으로, 550°C에서 열처리한 PZT 박막은 잔류 분극량이 매우 미미하였으며, 인가전압에 따른 분극량의 변화가 거의 없는 직선적인 모양을 보여 주고 있다. 이는 perovskite 상의 형성이 많이 진행되지 않았고, centrosymmetry의 pyrochlore 상이 많이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. PZT 박막의 P<sub>s</sub>(spontaneous polarization)와 P<sub>r</sub>(remanent polarization) 값은 열처리 온도가 증가함에

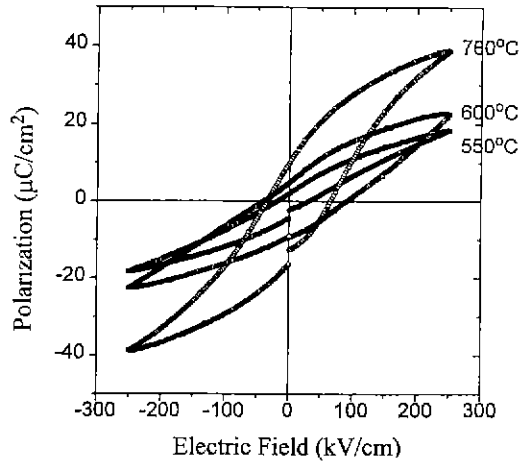


Fig. 8. P-E hysteresis loops of PZT(52/48) thin films measured at the applied voltage of 7.5 V with the various annealing temperatures.

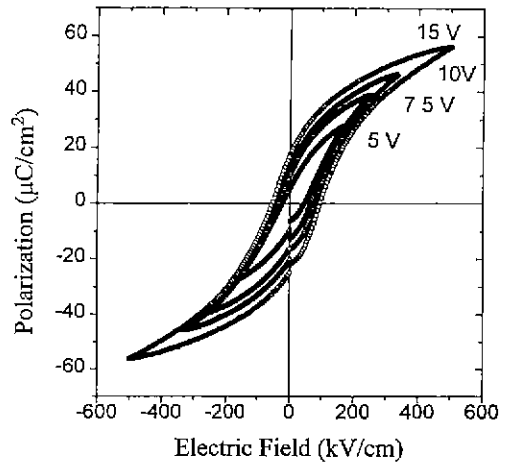


Fig. 9. P-E hysteresis loops of PZT(52/48) thin films annealed at 700°C with the various applied voltages.

따라 증가하였으며, E<sub>c</sub>(coercive field) 값은 700°C에서 감소하였다. Fig. 9는 700°C에서 열처리한 PZT 박막의 인가전압에 따른 P-E hysteresis loop의 변화를 보여주고 있다. 인가전압이 5 V인 경우엔 PZT 박막의 분극을 완전히 일으키기 어려워 loop가 saturation 되지 않았으며, 인가전압이 증가함에 따라 전형적인 hysteresis loop를 보여주고 있다.

Fig. 10은 PT interlayered PZT 박막의 P-E hysteresis loop를 보여 주고 있다. Fig. 8에서와는 달리 500°C에서

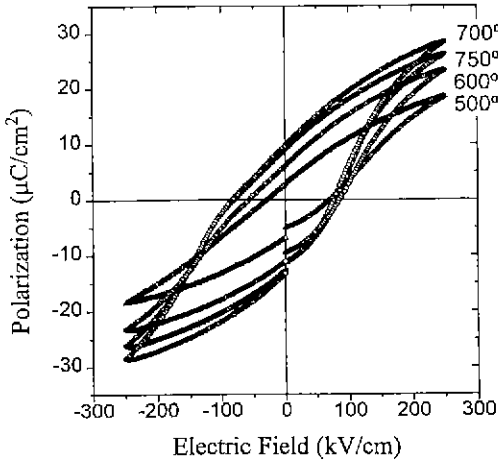


Fig. 10. P-E hysteresis loops of PT interlayered PZT thin films measured at the applied voltage of 7.5 V with the various annealing temperatures.

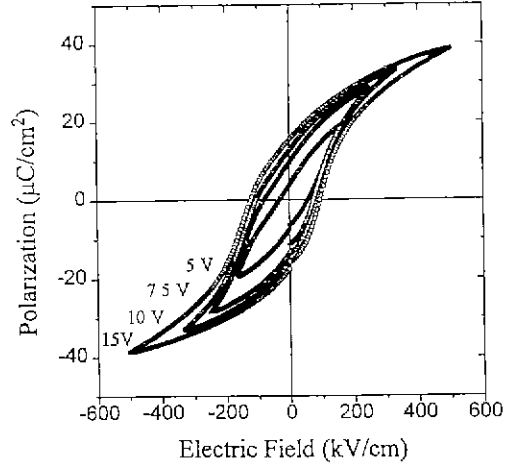


Fig. 11. P-E hysteresis loops of PT interlayered PZT thin films annealed at 700°C with the various applied voltages.

열처리한 PT interlayered PZT 박막에서도 ferroelectric 특성을 확인할 수 있었으며, 전체적인 P-E hysteresis loop는 PZT(52/48) 박막에 비하여 square loop 형태를 보였다. 열처리 온도가 700°C까지 증가함에 따라 P<sub>s</sub>와 P<sub>r</sub>은 증가하였으나, 750°C에서는 오히려 감소하였다. 이는 perovskite 상의 형성이 열처리 온도가 증가함에 따라 증진되지만, 750°C에서의 열처리는 이 온도가 상대적으로 높아 Pb의 휘발과 전극의 쇠퇴와 같은 문제가 발생함으로 인하여 강유전 특성이 감소된 것으로 추측된다. 이와같은 고온의 열처리시의 물성 저하에 대한 연구 보고는 널리 알려져 있다<sup>18,19</sup>. Fig. 11은 인가전압의 변화에 따른 PT interlayered PZT 박막의 hysteresis loop를 보여 주고 있다. 전압이 낮을 경우, hysteresis loop는 비대칭형이고, loop 윗 부분의 일부가 거의 직선에 가까웠다. 이것은 PT interlayered PZT 박막의 대부분은 PZT(52/48) 박막으로 구성되어 있지만, 전극의 표면 위에 interlayer로 삽입된 PbTiO<sub>3</sub> 층이 존재하여 P-E hysteresis loop에 영향을 준 것으로 생각된다.

PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 강유전 특성을 비교해 보면 다음과 같다. PZT(52/48) 박막의 경우, 550°C와 600°C에서 열처리를 했을 경우 모두 뚜렷한 강유전 특성은 보이지 않고 인가전압을 최고 15 V까지 증가시켜도 P<sub>s</sub>, P<sub>r</sub> 값이 거의 증가하지 않았다. 700°C에서 열처리 하였을 경우에서야 P<sub>s</sub>=38.8 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=10.0 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=65.3 kV/cm의 특성치를 7.5 V의 인가전압하에서 얻을 수 있었다. 그러나, PT interlayered PZT 박막은 700°C에서 가장 좋은 특성치인 P<sub>s</sub>=28.5

μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=9.8 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=76.1 kV/cm를 인가전압 7.5 V 하에서 나타내어 같은 조건에서 열처리한 PZT(52/48) 박막의 특성치와 유사 하였지만, 500°C 이상의 모든 열처리에서도 모두 뚜렷한 강유전 특성을 나타내었다. PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 강유전 특성의 차이는 perovskite 상의 결정화와 미세구조의 차이에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉 PT interlayered PZT 박막은 미리 결정화된 PT 층으로부터 nucleation site를 제공받아 낮은 열처리 온도에서도 perovskite 상을 형성하여 500°C 이상의 모든 열처리 온도에서도 강유전 특성을 나타낸 것이다. 또한 가장 물성이 좋은 700°C의 열처리한 PZT(52/48) 박막이 미량의 pyrochlore 상의 존재하에서도 PT interlayered PZT 박막보다 P<sub>s</sub>, E<sub>c</sub> 값은 약간 우수하고, P<sub>r</sub> 값은 거의 비슷한 것은 grain size의 감소에 의한 특성이 저하된 'size effect'<sup>22)</sup>에 의한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

졸-겔 spin coating법에 의한 PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 미세구조와 강유전 특성에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AcAc를 첨가하여 장기간의 보관에도 안정한 0.2M의 PT 및 PZT 코팅 sol을 제조할 수 있었다.
2. PZT(52/48) 박막은 700°C의 열처리에서도 pyrochlore 상이 잔존하였으며, 약 1.2~1.6 μm의 rosette 구조를 나타내었다.



3. 약 130 Å의 PbTiO<sub>3</sub> 층을 하부전극과 PZT(52/48) 박막 사이에 도입하여 550°C 이상의 온도에서 단일 perovskite 상을 갖는 PT interlayered PZT 박막을 제조할 수 있었으며, 이 박막은 직경 약 0.1~0.16 μm의 균일한 주상형의 grain으로 구성되어 미세소자 형성에 적합한 구조를 가졌다. 이는 미리 550°C에서 열처리한 PbTiO<sub>3</sub> 층이 약 0.1 μm 이하의 perovskite grain을 형성하여 nucleation site를 제공하였기 때문이다.

4. PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 유전-강유전 특성은 700°C까지는 온도와 함께 증가하다가, 750°C에서는 감소 하였다. 700°C에서 20분간 열처리한 PZT(52/48) 박막과 PT interlayered PZT 박막의 강유전 특성은 각각 P<sub>s</sub>=33.8 μC/cm<sup>2</sup>, 28.5 μC/cm<sup>2</sup>, P<sub>r</sub>=10 μC/cm<sup>2</sup>, 9.8 μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub>=65.3 kV/cm, 87.6 kV/cm이었다.

## REFERENCES

1. J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories." *Science*, **246**, 1400 (1989).
2. K. Sreenivas, Msayer, C.K. Jen, and K. Yamanaka, "Bulk and Surface Acoustic Wave Transduction in Sputtered Lead Zirconate Titanate Thin Films," *IEEE Ultrasonic Symposium*, 291-295 (1988).
3. R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijmaet, and I. Ueda, "Pyroelectric Properties and Application to Infrared Sensors of PbTiO<sub>3</sub>, PbLaTiO<sub>3</sub> and PbZrTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **118**, 325-342 (1991).
4. C.E. Land, M.A. Butler, and S.J. Martin, "New Devices Using Ferroelectric Thin Films," *IEDM*, 251-254 (1989).
5. B.S. Kwak, E.P. Boyd and A. Erbil, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1702 (1988)
6. K. Torii, S. Saitoh, and Yuzuru Ohji, "Preparation of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Reactive Evaporation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5287-5290 (1994).
7. S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, "RF Planner Magnetron Sputtering and Characterization of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films," *J. Appl. Phys.*, **54**, 6601 (1983).
8. H. Kidoh, T. Ogawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, "Ferroelectric Properties of Lead-Zirconate-Titanate Films by Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2910 (1991)
9. K.D. Budd, S.K. Dey, and D.A. Payne, *Br. Ceram. Proc.*, **36**, 107 (1986).
10. K.R. Udayakumar, S.B. Krupanidhi and L. Eric Cross. "Origin of Orientation in Sol-Gel-Derived Lead Titanate Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1345-48 (1993).
11. C.D.E. Lakeman and D.A. Payne, "Processing Effects in the Sol-Gel Preparation of PZT Dried Gels, Powder, and Ferroelectric Thin Layers," *ibid.*, **75**(11), 3091-3092 (1992).
12. C.D. Chandler, M.J. Hampden-Smith, and J. Brinker, "Synthetic Routes to Perovskite Phase Mixed Metal Oxides," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 237-243 (1992).
13. S.H. Kim, C.H. Kim and Y.J. Oh, "Preparation of Pb-TiO<sub>3</sub> Thin Films using an Alkoxide-Alkanolamine Sol-Gel System," *J. Mater. Sci.*, **30**, in press (1995).
14. J.B. Blum and S.R. Gurovchi, "Sol-gel Derived PbTiO<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4479-4483 (1985).
15. C.H. Peng and S.B. Desu, "Investigation of Structure Development in MOD Pb(Zr,Ti-x)O<sub>3</sub> Films by an Optical Method," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 335-340 (1992).
16. A.I. Kingon, 21세기 반도체 기술 강좌(I) Ferroelectric Thin Films, 서울대학교 반도체 공동 연구소, pp.109 (1994).
17. 김승현, 김창은, 오영재, 정형진, "PbTiO<sub>3</sub> 졸-겔박막의 물성에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 완충막의 영향," 제 8회 전자재료 심포지움 논문집, pp. 18-24 (1995).
18. H. Hu, L. Shi, V. Kumar, and S.B. Krupanidhi, "Rapid Thermal Annealing Processed Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films," *Ceram. Trans.*, **25**, *Ferroelectric Films*, 113-120 (1992).
19. 김준환, "Sol-gel법에 의한 비휘발성 메모리용 PZT 박막의 강유전 특성에 관한 연구," 박사학위논문, 연세대, pp. 97 (1994).
20. Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, pp. 207 (1991).