

Sol-Gel법으로 제작한 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이종층 박막의 구조 및 유전특성

논문
10-10-1

Structural and Dielectric Properties of PZT(20/80)/PZT(80/20) Heterolayered Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

심광택*, 이영희*, 이성갑**
(Kwang-Taek Shim, Young-Hie Lee, Sung-Gap Lee)

Abstract

We investigated the structural and dielectric properties of PZT(20/80)/PZT(80/20) heterolayered thin films that fabricated by the alkoxide-based Sol-Gel method. PZT(20/80)/PZT(80/20) heterolayered thin films were spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate with PZT(20/80) film of tetragonal structure and PZT(80/20) film of rhombohedral structure by turns. Each layers were dried to remove the organic materials at 300°C for 30min and sintered at 650°C for 1hr. This procedure was repeated several times to form PZT(20/80)/PZT(80/20) heterolayered films and thickness of the film obtained by one-times of drying/sintering process was approximately 80-90nm. PZT-1, 3, 5 films with top layer of PZT(20/80) film of tetragonal structure showed fine grain structure and PZT-2, 4, 6 films with top layer of PZT(80/20) film of rhombohedral structure showed the dense grain microstructure without rosette-type. Dielectric constant and dielectric loss of the PZT-6 film were approximately 1385 and 3.3%, respectively. Increasing the number of coatings, remanent polarization was increased and coercive field was decreased and the values of the PZT-6 film were 8.13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 12.5kV/cm, respectively.

Key Words(중요용어) : PZT Heterolayered Thin Film(PZT 이종층 박막), Sol-Gel Method(졸-겔 방법), Remanent Polarization(잔류분극), Coercive Field(항전계)

1. 서 론

강유전체 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스 박막은 유전성, 초전성, 압전성, 전기광학 및 비선형 광학효과 등을 가지는 기능성 재료로써, 최근에는 반도체 기억소자용 재료로 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁾

1980년대 중반 이후 급속도로 기억소자의 고집적화와 저전력화가 실현되면서, 기존의 SiO₂ 대신에 Si₃N₄(K=7), Ta₂O₅(K=28) 및 (Ba,Sr)TiO₃[BST]계, Pb(Zr,Ti)O₃[PZT]계, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃[PLZT]계 등의 페로브스카이트 구조를 갖는 고유전율 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾ 특히, 강유전성

PZT계 세라믹 박막은 Zr/Ti의 조성비와 불순물 첨가에 따라 다양한 특성을 가지며, 높은 유전상수 특성을 이용한 DRAM 소자로, 강유전특성을 이용한 FRAM 소자로의 응용 가능한 물질이다. 최근에는 PZT계 박막을 기억소자로 응용하기 위해 다양한 제조방법, buffer layer³⁾ 및 전극 재료의 효과⁴⁾에 대한 연구와 함께 PT/PLT⁵⁾, PZT/PLZT⁶⁾와 같은 이종층 박막의 전기적 특성에 관한 연구가 일부 행해지고 있다. 그러나 서로 다른 조성을 갖는 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 박막을 적층시킨 PZT 이종층 박막에 대한 제작 및 전기적특성에 대한 연구는 현재 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 장치 의존성이 작으며, 우수한 화학적 조성의 제어, 균질한 대면적 박막 제작의 가능 및 비교적 간단한 제조 공정등의 장점을 가진 Sol-Gel법을 이용하여 PZT(20/80)과 PZT(80/20) stock solution을 제조한 후, spin-coating법을 이용

* : 광운대학교 공대 전자재료공학과

** : 서남대학교 전자과

접수일자 : 1997년 8월 11일

심사완료 : 1997년 11월 6일

하여 반복 적용시킨 PZT(20/80)/PZT(80/20) 이중층 박막을 제작하였으며, 각 계면에서의 상호작용이 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 관찰한 후, DRAM 소자의 커패시터 재료로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [$x=0.20, 0.80$] 기본 용액의 제조는 출발물질로 Pb-acetate trihydrate [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$], Zr n-propoxide [$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$], Ti isopropoxide [$Ti(OCH(CH_3)CH_3)_4$]를 사용하였으며, 용매는 2-methoxyethanol [$CH_3OCH_2CH_2OH$]을 사용하여 일반적인 Sol-Gel법⁷⁾을 이용하여 제작하였다. 기판은 내열성과 열팽창계수 등을 고려하여 Pt(150 nm)/Ti(100nm)/SiO₂(400nm)/Si(100) 기판을 사용하였다.

그림 1의 제작공정에 따라 먼저 PZT(20/80) 조성의 용액을 4000rpm으로 30sec 동안 스프인 코팅한 후 hot-plate로 300°C에서 30min 동안 건조하였고, 650°C로 1hr 동안 소결하였다. 제작된 PZT(20/80) 박막(PZT-1)위에 PZT(80/20) 용액을 동일한 제작조건으로 코팅, 건조 및 소결을 하였으며, 이러한 과정을 총 6회 반복하여 PZT-n(n:코팅횟수) 이중층 박막을 제작하였다. 제작된 박막의 결정상 형성과 미세구조 및 계면상태를 관찰하기 위하여 XRD, SEM, AES 및 TEM 분석을 수행하였다. 유전상수와 유전손실은 LCR-meter를 사용하여 측정하였고, 잔류분극 및 항전계는 Sawyer-Tower회로를 사용하여 이력곡선을 측정한 후 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 결정구조를 관찰하기 위한 XRD 분석 결과이며, 제작된 모든 PZT 이중층 박막의 경우 pyrochlore상이 없는 다결정성 페로브스카이트 결정구조를 나타내었다. PZT(20/80) 박막이 상부에 코팅된 PZT-1, 3, 5 박막은 전형적인 정방정구조의 회절모양을, PZT(80/20) 박막이 상부에 코팅된 PZT-2, 4, 6 박막은 전형적인 능면체 구조의 회절모양을 나타내었다. 한편 코팅 횟수가 증가함에 따라 회절각 $2\theta = 57^\circ$ 부근의 (211) 피크는 점차 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 박막 소결시 정방정 구조의 PZT(20/80) 박막과 능면체형 구조의 PZT(80/20) 박막과의 격자 부정합과 응력에 기인하여 상부층 PZT 박막의 결정

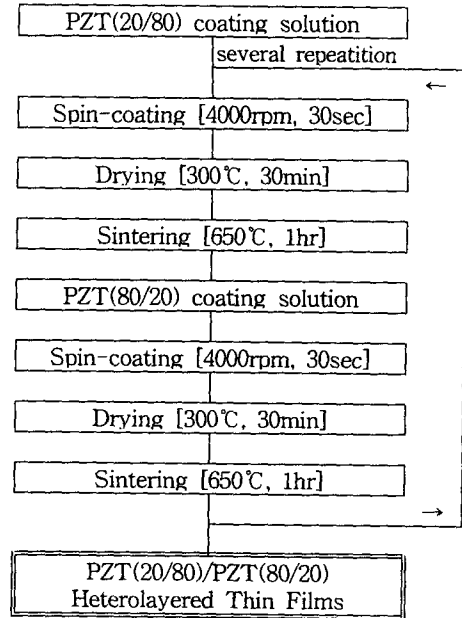


그림 1. PZT(20/80)/PZT(80/20) 이중층 박막의 제작 공정도

Fig. 1. PZT(20/80)/PZT(80/20) heterolayered thin films fabrication process

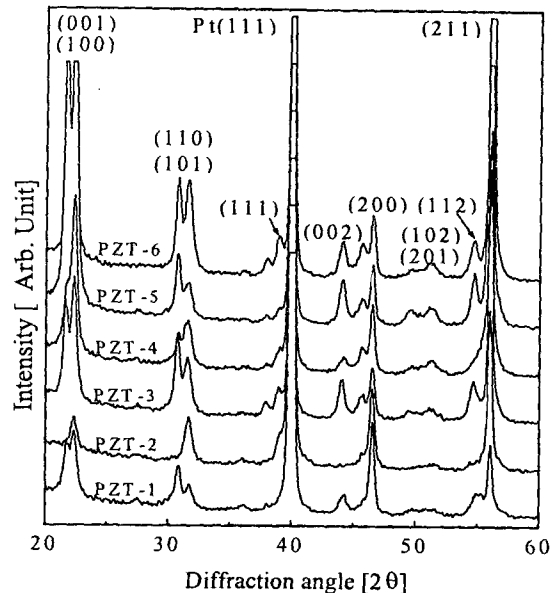


그림 2. PZT 이중층 박막의 XRD 분석

Fig. 2. XRD analysis of PZT heterolayered thin films

성장에 하부층 PZT 박막이 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다.⁸⁾

그림 3은 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 정방정 구조의 PZT(20/80) 박막이 상부층으로 위치한 PZT-1, 3, 5 박막의 경우 약 $0.2\mu\text{m}$ 이하의 미세한 결정립이 관찰되었으며, 능면체정 구조의 PZT(80/20) 박막이 상부층으로 위치한 PZT-2, 4, 6 박막의 경우 기공 및 rosette구조가 없는 매우 균질한 미세구조를 나타내었다. 이는 XRD 분석에서 나타난 바와같이 하부층으로 위치한 PZT 박막이 상부층 PZT 박막의 결정 성장에 대한 nucleation site로 작용하였기 때문이라 사료된다.

그림 4는 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 파 단면을 나타낸 것이다. 1회의 코팅 및 열처리를 행한 박막의 평균 두께는 약 80-90nm 이었으며, 각 박막의 결정립 모양은 과립상의 구조를 나타내었다. PZT 이중층 박막의 각 계면은 명확하게 구별할 수 있었으며, 이는 그림 3의 PZT 이중층 박막의 표면

사진에서 나타난 바와같이 PZT(20/80) 박막과 PZT(80/20) 박막의 결정립 크기의 차이가 분명하고, 구성 원소가 동일하여 각 박막의 인접층으로 원소 확산이 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다.⁹⁾

그림 5는 PZT-6 박막의 AES 분석 결과를 나타낸 것이다. Zr과 Ti 원소의 박막 두께에 대한 비균일성은 PZT 이중층 박막의 Zr/Ti 조성비가 다르기 때문이며, Ti 피크가 크게 나타난 부분은 PZT(20/80)층이며, Zr 피크가 크게 나타난 부분은 PZT(80/20)층을 나타낸 것이다. 또한 PZT 이중층 박막과 Pt 하부전극과의 계면에서 Pb 원소의 분포곡선이 다른 원소들과 비교하여 PZT 박막 내부에서 전극으로 완만하게 변화하는 모양을 보아 Pb 원소가 Pt 하부전극으로의 확산이 관찰되었으며, 이의 결과로부터 비화학양론적 페로브스카이트 PZT 박막이 Pt 하부전극의 인접층에 형성됨을 관찰할 수 있었다.

그림 6은 PZT-5 박막의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다. TEM 사진을 기초로 이중층 박막의 기공에 대해 언급하는 것은 곤란하지만 SEM/TEM

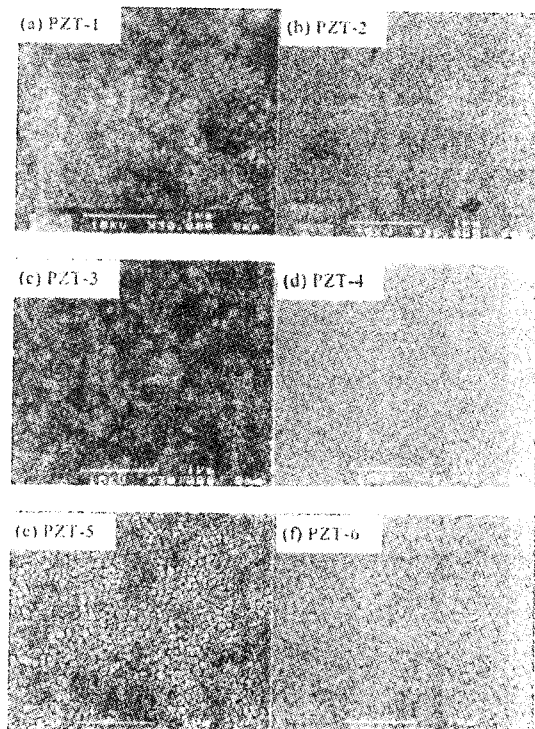


그림 3. PZT 이중층 박막의 표면 SEM 사진
Fig. 3. Surface SEM photographs of PZT hetero-layered thin films

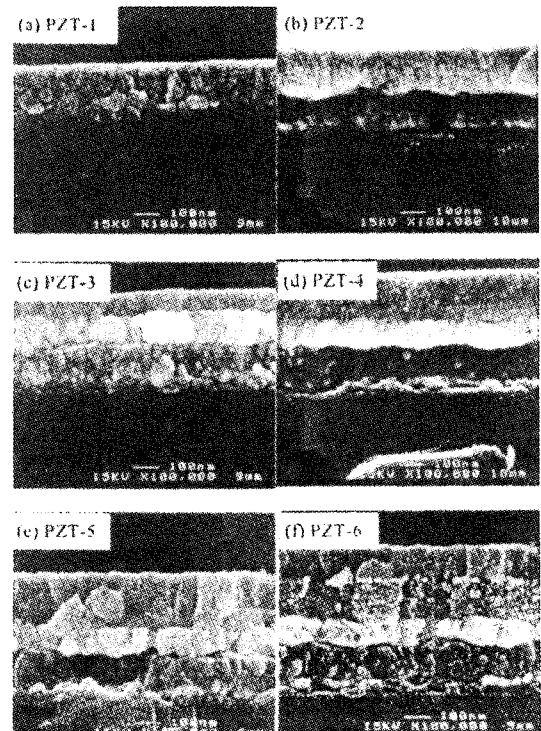


그림 4. PZT 이중층 박막의 단면 SEM 사진
Fig. 4. Cross-section SEM photographs of PZT hetero-layered thin films

분석 결과 매우 치밀한 구조로 사료된다. PZT (20/80) 박막과 Pt 하부전극과의 계면은 매우 거칠 게 나타났으며, 그림 6(b)는 이부분을 확대한 것이다. 그림 6(b)의 PZT층에서 밝은 부분이 관찰되었

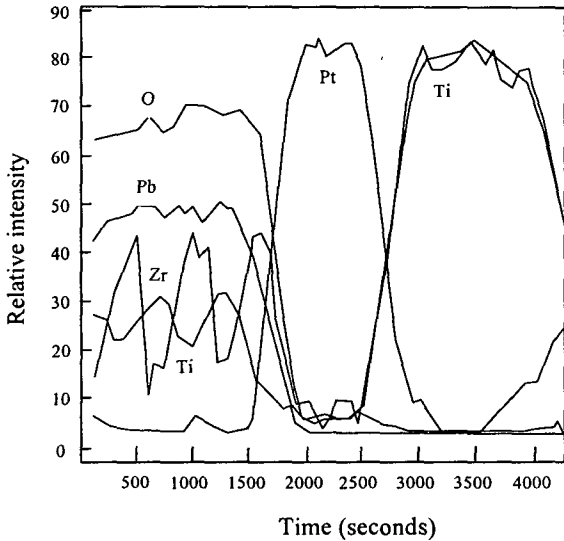


그림 5. PZT-6 이중층 박막의 AES 분석
Fig. 5. AES analysis of PZT-6 heterolayered thin films

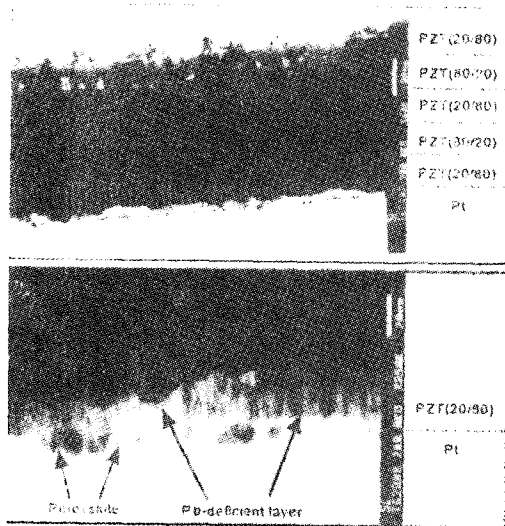


그림 6. PZT-5 이중층 박막의 TEM 계면 분석
Fig. 6. TEM interface analysis of PZT-5 heterolayered thin films

으며, AES 분석에서 고찰한 바와 같이 PZT 박막의 Pb 원소가 열처리 과정에 의해 Pt 하부전극으로 확산됨에 따른 Pb 결핍의 pyrochlore상으로 사료된다. 섬과 같은 과립상은 강유전상 PZT 결정립으로 사료 된다.

그림 7은 PZT 이중층 박막의 코팅 횟수에 따른 유전 상수 및 유전 손실을 나타낸 것이다. 유전 상수는 코팅 횟수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, PZT 이중층 박막은 단일 조성의 PZT(20/80) 박막과 PZT(80/20) 박막의 유전상수 보다 우수한 특성을 나타내었다.¹⁰⁾ 이는 하부층 박막이 상부층 박막의 열처리시 nucleation site로 작용함에 따라 rosette구조가 없는 균질한 강유전성 결정립의 형성 및 PZT(20/80) 박막과 PZT(80/20) 박막과의 계면 분극에 기인한 것으로 사료된다. 유전손실의 코팅횟수에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, PZT-6 박막의 경우, 1kHz에서 유전상수 및 유전손실은 각각 1385와 3.3%의 특성을 나타내었다.

그림 8과 9는 PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 이력곡선과 잔류분극 및 항전계를 나타낸 것이다. 본 연구에서 제작한 PZT 이중층 박막은 우수한 강유전 이력특성을 나타내었으며, 코팅횟수가 증가할수록 잔류분극은 증가하는 경향을, 항전계는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 잔류분극과 항전계는 단일조성의 PZT(20/80) 박막의 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 30 kV/cm와 PZT(80/20) 박막의 $4.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 43kV/cm와 비교하여¹⁰⁾ PZT-6 박막의 경우 각각 8.13

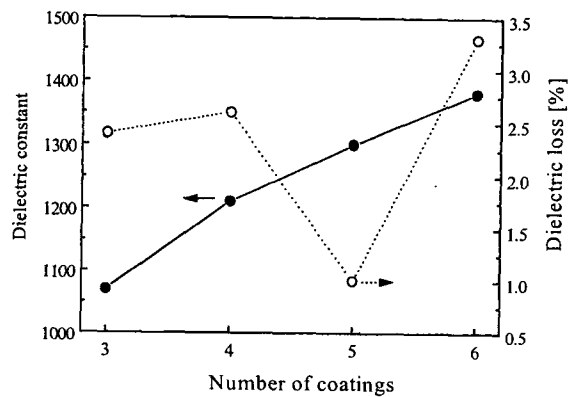
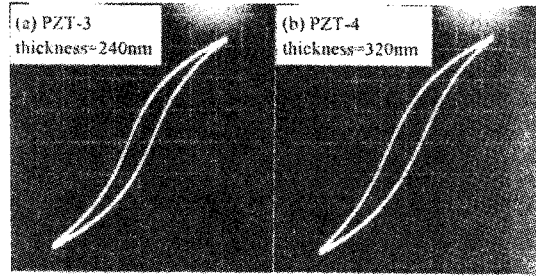
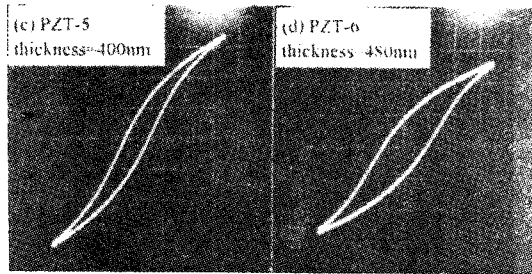


그림 7. PZT 이중층 박막의 코팅횟수에 따른 유전 상수 및 유전손실 [1kHz]

Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss of PZT heterolayered thin films as a function of the number of coatings [1kHz]



X : 49.07[kV/cm]/div. X : 34.38[kV/cm]/div.
Y : 8.15[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div. Y : 7.33[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.



X : 28.19[kV/cm]/div. X : 14.71[kV/cm]/div.
Y : 10.54[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div. Y : 9.03[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]/div.

그림 8. PZT 이종층 박막의 P-E 이력곡선

Fig. 8. P-E hysteresis loops of PZT heterolayered thin films

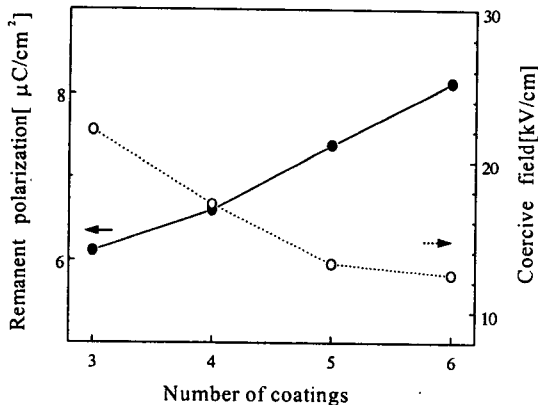


그림 9. PZT 이종층 박막의 코팅횟수에 따른 잔류 분극 및 항전계

Fig. 9. Remanent polarization and coercive field of PZT heterolayered thin films as a function of the number of coatings

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 12.5kV/cm의 우수한 특성을 나타내었다. 이는 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 PZT 이중층 박막의 경우 코팅횟수가 증가함에 따라 균질한 강유전성의 결정립과 각 박막 사이의 계면 분극의 증대 및 분극의 회전을 억제시키는 Pt 하부전극과 박막 사이의 응력이 상대적으로 감소하였기 때문으로 사료된다.

그림 10은 하나의 셀에서 유전체가 갖는 면적을 $1\mu\text{m}^2$ 를 기준으로 하여 PZT 이중층 박막의 단위 셀당 정전용량 및 SiO_2 환산 두께를 나타낸 것이며, PZT-3 박막의 경우, SiO_2 환산두께 및 정전용량은 각각 0.86nm, $40\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 의 특성을 나타내었다.

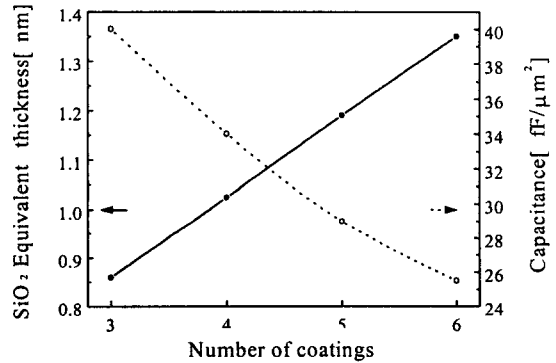


그림 10. PZT 이종층 박막의 SiO_2 환산두께 및 정전용량

Fig. 10. SiO_2 equivalent thickness and capacitance of PZT heterolayered thin films

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 결정구조 및 전기적 특성이 서로 다른 정방성 구조의 PZT(20/80) 조성의 박막과 능면체정 구조의 PZT(80/20) 조성의 박막을 상호 적층시킨 PZT 이중층 박막을 제작하여 각 계면에서의 상호 작용과 보상 효과등이 박막의 구조 및 유전적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 모든 PZT 이중층 박막은 rosette구조가 없는 치밀하고 균질한 미세구조를 나타내었으며, 상부 PZT 박막의 결정 성장시 하부 PZT 박막은 nucleation site로 작용하는 것으로 사료된다. AES/TEM 분석결과 PZT 박막의 Pb 원소는 열처리 과정에 의해 Pt 하부전극으로 확산됨에 따라 PZT/Pt 계면에 Pb 결핍의 pyrochlore상이 형성되었다. 유전

상수, 잔류분극 및 항전계 특성은 단일조성의 PZT 박막보다 우수하였으며, PZT-6 박막의 경우 각각 1385, $8.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $12.5\text{kV}/\text{cm}$ 의 양호한 특성을 나타내었다. PZT 이중층 박막의 이러한 특성은 PZT 하부층 박막이 상부층 PZT 박막의 열처리시 nucleation site로의 작용 및 PZT/PZT 박막사이의 계면에서 계면분극에 기인한 것으로 사료된다.

※ 본 논문은 97년도 교내 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. D. Bondurant, "Ferroelectric RAM Memory Family for Critical Data Storage", pp.212-215 (1989)
2. I. L. Baginsky and E. G. Kostov, "Information Writing Mechanism in Film MFIS-Structures", *Ferroelectrics*, Vol.143, pp.239-250, 1993
3. H. Doi et al., "Influence of Buffer Layer Insertion and Annealing Mode upon Microstructure and Ferroelectric Characteristics of Sol-Gel Derived $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35, p.4941, 1996
4. 三原孝士, "電極材料との界面物性", *強誘電體 薄膜メモリ*, pp.86-99, 1995
5. Yeongkwan Kim et al., "Growth and Properties of PT/PLT Heterostructures", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.361, pp.313-318, 1995
6. Rajesh Khamankar et al., "Effects of Electron Irradiation on PZT/PLZT Thin Films Capacitors", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.361, pp.85-91, 1995
7. C. J. Brinker et al., "Review of Sol-Gel Thin Film Formation", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.47, pp.424-436, 1992
8. H. Watanabe, T. Mihara and A. Paz De Araujo, "Device Effects of Various Zr/Ti Ratios PZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Method", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.1, pp.293-304, 1992
9. G. Teowec et al., "Effects of Zr/Ti Stoichiometry Ratio on the Ferroelectric Properties of Sol-Gel Derived PZT Films", *Proc. ISAF-92*, p.424, 1992

저자소개



심광택

1969년 1월 15일생. 1995년 2월 원광대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 8월 광운대학교 공대 대학원 졸업(석사). 현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 세라믹 신소재 연구실.



이성갑

1963년 5월 1일생. 1985년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과(공박). 1994년-현재 서남대학교 전자과 전임강사.



이영희

1951년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과(공박). 1985년-'86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수.