

## 초음파 처리된 sol로 제조된 PZT 박막의 미세구조 및 전기적 특성

김종국, 박병옥

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701  
(1998년 8월 19일 접수)

### Microstructure and electrical properties of PZT thin films by sonicated sol in an ultrasonic bath

Jong-Kuk Kim and Byung-Ok Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received August 19, 1998)

**요 약**  $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$  박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 spin-coating법으로 제조하였다. 제조된 sol을 초음파 bath 내에서 초음파 처리하여 균일화를 촉진시킨 다음, 박막을 제조하여 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막과의 비교를 통해 초음파의 영향을 고찰하였다. 초음파 처리된 sol로 제조된 박막의 경우, 550°C에서 perovskite 단일상을 얻을 수 있었고, "rosette" 구조가 사라졌음을 관찰 할 수 있었다. 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막의 유전상수 (10 kHz), 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec) 값은 335, 12.3  $\mu C/cm^2$ , 168.4 kV/cm였고, 초음파 처리된 sol로 제조된 박막은 각각 443, 17.2  $\mu C/cm^2$ , 153.5 kV/cm 로 전기적 특성이 개선되어 졌음을 알 수 있었다.

**Abstract**  $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$  thin films were prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by spin-coating. The sol was sonicated in an ultrasonic bath to promote homogenization and the results were compared with untreated case. In the case of PZT thin films prepared from sonicated sol, only perovskite phase was obtained at 550°C and "rosette" structures in the films disappeared. Dielectric constants (10 kHz), remnant polarization, and coercive field of the films prepared from untreated and sonicated sol were 335 and 443, 12.3 and 17.7  $\mu C/cm^2$ , 168.4 and 153.5 kV/cm. Electrical properties were improved by introduction of the sonication process

#### 1. 서 론

Pb계 강유전체 박막인  $Pb(Zr, Ti)O_3$ 는 높은 유전 상수, 큰 잔류분극, 그리고 큰 압전, 초전 계수로 DRAM's, 비휘발성 메모리, 표면 탄성과 소자 및 적외선 센스로의 응용에 많은 관심을 보이는 재료이다[1-4].  $Pb(Zr, Ti)O_3$  박막 제조를 위하여 많은 연구자들에 의해 sputtering[5], metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)[6]와 sol-gel법[7] 등으로 연구되어 왔다. 이 중 sol-gel법은 쉬운 공정, 낮은 온도, 단가 및 다양한 조성의 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

Sol-gel 공정은 가수분해와 응축반응을 통해 중합체 망을 형성하는 공정을 포함하므로, 균일하게 섞인 안정된 출발 용액을 제조하는 것이 우선되어 져야 한다. 균일하고 안정된 용액은 기판 위에 spin이나 dip coating을 통해 균일한 gel을 형성할 수 있고, 최종 열처리 공정

을 거쳐 균열 및 결함이 없는 박막을 제조 할 수 있다. 만약 gel구조가 불균일 하다면, 다상(multiple phases)의 원인이 되기도 하며, 부분적 조성의 불균일에 의해 전기적 특성을 떨어뜨릴 수 있다[8]. 따라서 여러 실험자들에 의해 sol의 제조방법[9], 섞는 순서[10], pH[11], 및 시효[12]를 통해 전체 중합체 망의 구조를 바꿈으로써 박막에 미치는 영향을 고찰하였다. 그러나 이들은 전체적인 중합체 구조를 바꿀 수는 있었으나, 국부적인 부분에서의 균일화는 이루지 못한 것으로 생각된다. 그러므로 본 실험에서는 전체적인 용액의 균일화를 위해 초음파 에너지를 사용하였다.

초음파는 용액 내의 분자구조 사이를 압축과 팽창을 반복하며 통과한다. 이때 용액 내 분자들의 평균 거리는 분자들의 평균 위치에서 진동함으로써 다양해진다. 만약 충분히 큰 음의 압력이 용액에 가해지면 분자들의 거리가 평균값을 넘어서게 되고, 파괴되면서 cavitation

bubbles를 형성하게 된다. 계속적인 압축 cycle 동안 형성된 cavitation bubbles들은 급격히 파괴되면서 엄청난 양의 에너지를 방출하게 된다[13]. 이때 발생하는 에너지에 의해 분산화가 일어나며, 균일화 공정을 가속하게 된다[14].

본 실험에서는 sol-gel방법으로  $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$  박막 제조를 위한 coating용 sol을 제조하고 제조된 sol의 초음파 처리에 따른 효과를 알아보기 위해 초음파 bath 내에서 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리된 sol과 초음파 처리되지 않은 sol로 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 spin-coating법으로 각각의 박막을 제조 후 최종 열처리하여, 상 생성, 미세구조 및 전기적 특성의 비교를 통해 sol에 미치는 초음파의 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

$Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$  박막 제조를 위한 출발 물질로는 lead acetate [ $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ ], titanium iso-propoxide [ $Ti(O \cdot i-Pr)_4$ ], 와 zirconium n-propoxide [ $Zr(O-nPr)_4$ ]를 사용하였다. 그리고 용매로는 2-methoxyethanol과 1-propanol을 사용하였으며, 용액의 몰비는  $Pb/(Zr + Ti) = 1.05$ 와  $Zr/Ti = 50/50$ 을 택하였다. 부분 가수분해를 위해 물을 첨가하고, 박막의 균열 방지를 위해 ethylene glycol을 첨가하여 refluxing한 후 최종적으로 0.4 M stock solution을 제조하였다.

박막 제조용 sol은 초음파 처리된 sol과 초음파 처리되지 않은 비교용 sol의 2 그룹으로 분리하여 준비하였다. 초음파 공정은 초음파 bath 내에서 3시간 동안 수행하였으며 초음파 처리 방법을 Fig. 1에 나타내었다.

각각의 sol은 Pt(1500 Å)/Ti(1500 Å)/SiO<sub>2</sub>(4000 Å)/

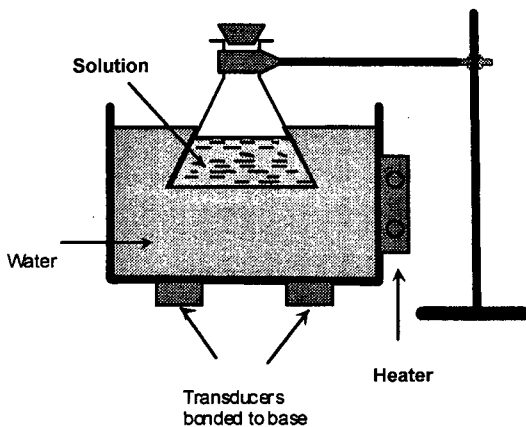


Fig. 1. Schematic diagram of a setup for sonication.

Si 기판 위에 적하시켜 spin-coating 방법으로 3000 rpm에서 30 sec 동안 회전시켜 1회 코팅하였다. 1회 coating된 막은 용매를 증발시키기 위해 150°C의 오븐에서 5분간 건조하였으며, 잔류 유기물을 날려보내기 위해 350°C의 hot plate 위에서 1분간 열처리하였다. 이 공정을 수회 반복하여 원하는 두께의 박막을 얻었다. 제조된 비정질 박막의 결정화를 위해 550°C에서 50°C 간격으로 800°C까지 열처리하였으며, 열처리 방법은 원하는 온도로 로의 온도를 고정 후 시편을 바로 넣는 직접 삽입법(direct insertion method)을 사용하여 공기 중에서 열처리하였다.

열처리 온도에 따른 상 생성 변화는 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였으며, 박막의 미세구조 변화를 scanning electron microscopy(SEM)으로 관찰하였다. 박막의 전기적 특성 비교를 위해 상부 전극으로 aluminum(dot size = 1 mm $\Phi$ )를 증착하여 측정하였다. 상온 유전 상수 값은 impedance analyzer를 이용하여 1 kHz~1 MHz까지 측정하였으며, RT66A를 사용해 얻은 P-E hysteresis loop로부터 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec) 값을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 초음파 처리되지 않은 sol을 사용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 제조된 PZT 박막을 직접 삽입법으로 열처리하여 온도에 따른 상 생성 변화를 XRD로 관찰한 결과이다. 열처리 시간은 30분으로 하였고 공기 중에서 열처리하였다. 550°C에서 열처리한 시편의 경우 perovskite상과 35.8° 부근의 PbO(002) 피크와 37.7° 부근에서의 Pt-Ti(200)으로 보이는 피크가 관찰되어 지고 있다.

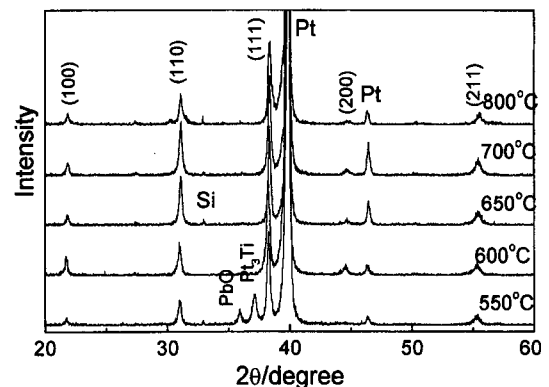


Fig. 2. XRD patterns of PZT films coated with untreated sol, after firing at different temperatures for 30 min.

600°C에서 열처리한 시편의 경우에는 단일 perovskite상을 가지고 있음을 볼 수 있다. 한편 perovskite의 주 피크인 (110)에 비해 (111)방향의 피크 강도가 더 높은 것을 볼 수 있으며, 이는 박막이 (111) 방향으로 우선 배향되어 있음을 알 수 있다. 이처럼 (111) 방향으로의 우선 배향이 나타나는 이유로는 기판으로 사용된 Pt와 PZT 박막 사이의 solid-phase epitaxial 효과에 의한 perovskite상의 핵 생성에 의한 것으로 알려져 있다[15]. 650°C와 700°C에서의 피크 변화는 관찰할 수 없으며, 800°C의 고온에서 열처리된 박막의 경우에는 Pb 휘발로 인해 전체적인 피크의 강도가 감소하였음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 초음파 처리된 sol을 이용하여 제조된 박막의 열처리 온도에 따른 상 생성 변화를 XRD로 알아본 결과이다. 이 시편 역시 공기 중에서 30분간 직접 삽입법으로 열처리를 행하였다. 우선 550°C에서 열처리 한 시편의 결과를 살펴보면 Fig. 2의 550°C와는 달리 35.8° 부근의 PbO(002) 피크와 37.7° 부근에서의 Pt-Ti(200) 피크가 나타나지 않고, 단일 perovskite 상으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 처음 제조된 sol은 국부적으로 불 균일하게 Pb 과량 혹은 Ti 과량이 존재하다가 열처리 시 oxygen 및 기판으로 사용된 platinum과의 반응을 통해 PbO 및 Pt-Ti로 형성된 것으로 보이며, 이러한 국부적인 불균일 조성이 초음파에 의해 균일화됨으로써 초음파 처리된 sol로 제조된 박막에서는 나

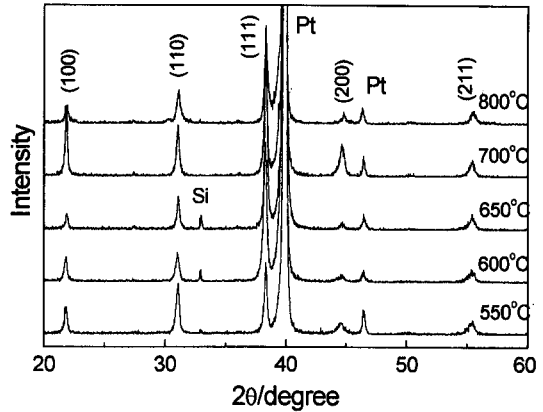


Fig. 3. XRD patterns of PZT films coated with sonicated sol, after firing at different temperatures for 30 min.

타나지 않은 것으로 생각되어 진다. 또한 균일화에 따른 반응성의 증가도 영향을 미친 것으로 사료된다. 600°C에서 열처리 한 시편에서도 단일 perovskite 상을 이루고 있음을 볼 수 있으며, Pt 기판과 PZT 박막 사이의 solid-phase epitaxial 효과에 의한 (111) 우선 배향이 되어있음을 볼 수 있다. 또한 650°C에서 열처리 한 시편에서도 비슷한 결과를 나타내고 있으며, 온도가 증가할수록 (111) 배향이 향상됨을 알 수 있었다. 반면 700°C

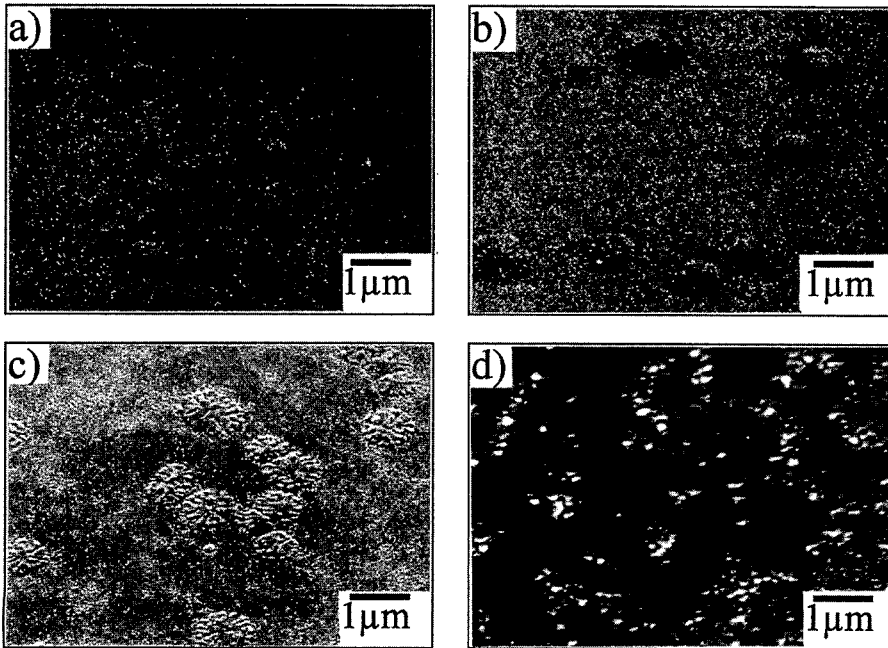


Fig. 4. SEM photo graphs of PZT films coated with untreated sol, after firing at (a) 600, (b) 650, (c) 700 and (d) 800°C for 30 min.

에서 열처리한 시편에서는 (111) 배향 및 (100) 배향이 나타남을 관찰 할 수 있는데, 이에 대한 원인 규명은 아직 못하고 있다. 800°C에서 열처리 한 시편의 경우에는 단일 perovskite 상이나 전체적인 피크의 감소가 나타나며, 이러한 결과는 고온 열처리에 의한 휘발 및 기판으로의 확산에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 초음파 처리되지 않은 졸로 제조된 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 알아보기 위한 SEM 사진이다. (a), (b), (c)의 경우 "rosette"이라 불리는 둥근 표면 구조(약  $2\ \mu\text{m}\Phi$ )를 관찰 할 수 있으며, 온도가 증가할수록 많아짐을 관찰 할 수 있다. "rosette" 구조를 둘러싸고 있는 matrix는  $0.1\ \mu\text{m}$  이하의 아주 작은 입자들로 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 "rosette" 구조는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 sol-gel 방법으로 PZT 박막을 제조하였을 경우에 많이 나타나는 것으로 perovskite 상을 가지고 있으며, matrix 구조는 Pb가 부족한 pyrochlore 상을 가진 것으로 알려져 있다 [16]. B.A. Tuttle 등[17]에 의하면 "rosette" 구조가 나타나는 이유가 증착 과정이나 열처리 때에 불균일 하게 분포한 Pb로부터 생긴 것으로 제안하였다. (d)는 800°C에서 열처리한 것으로 XRD 결과와 마찬가지로 Pb 부족에 의한 기공들이 많이 생겨 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 초음파 처리된 sol로 제조된 박막을 각각의 온도에서 30분간 열처리한 PZT 박막의 미세구조 사진

이다. 550°C, 600°C에서 열처리한 시편의 경우에는 Fig. 5의 (a), (b), (c)에서 볼 수 있었던 "rosette" 구조는 나타나지 않았으며, 균일한 아주 작은 입자들( $<0.1\ \mu\text{m}$ )로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 그리고 700°C의 경우에는 다소 큰 입자들이(약  $0.1\ \mu\text{m}$ ) matrix에 분산되어 있음을 관찰 할 수 있고, 800°C의 경우에는 역시 Pb 휘발에 따른 기공들이 관찰되었다.

이처럼 "rosette"과 같은 불 균일 조성에 의한 둥근 입자 구조가 나타나지 않는 것은 초음파 처리에 의해 sol 내에 국부적으로 불 균일하게 분포하고 있던 중합체 구조가 균일화됨으로써 나타난 결과로 생각되어 진다.

Fig. 6은 650°C에서 30분간 열처리한 박막에 상부 전극으로 aluminum을 증착하여 주파수에 따른 유전 상수 값의 변화를 측정한 것을 나타낸 그래프이다. 초음파 처리된 sol로 제조된 박막과 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막 모두 300 kHz까지는 유전 상수 값이 떨어 지다가 300 kHz 이상에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 10 kHz에서 측정된 각각의 유전 상수 값은 443과 335로 초음파 처리된 sol로 제조된 박막의 경우가 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막에 비해 약 32% 정도 유전 상수 값이 증가하였다.

Fig. 7은 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec) 값을 알아보기 위해 측정된 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 다소 오른쪽으로 움직인 비 대칭성을 나타내

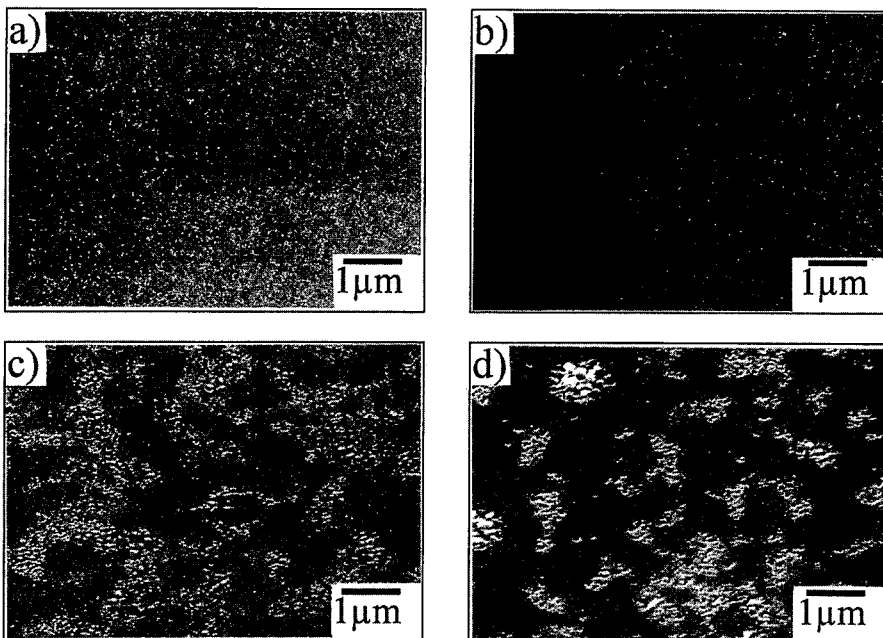


Fig. 5. SEM photo graphs of PZT films coated with sonicated sol, after firing at (a) 600, (b) 650, (c) 700 and (d) 800°C for 30 min.

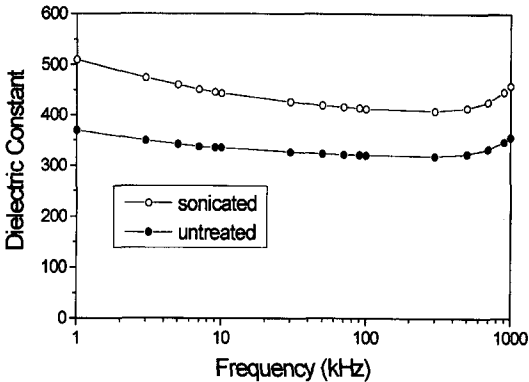


Fig. 6. Frequency dependence of relative dielectric constant of PZT films prepared from untreated and sonicated sol (Firing temperatures = 650°C).

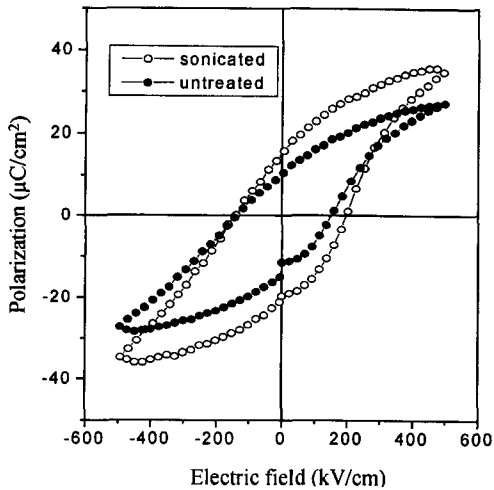


Fig. 7. P-E hysteresis loop of PZT films on Pt substrates.

고 있는데, 이는 하부 전극으로 platinum을 그리고 상부 전극으로 aluminum을 사용하였기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 최대 전압을 15 V로 걸었을 경우, P-E hysteresis loop를 통해 알아본 초음파 처리된 sol로 제조된 박막의 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec) 값은 17.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 153.5 kV/cm 이고, 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막의 12.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 168.4 kV/cm 값을 나타내었다. Table 1에는 초음파 처리에 따른 전기적 특성의 변화를 종합하여 나타내었다.

#### 4. 결 론

초음파 처리된 sol과 초음파 처리되지 않은 sol의 비교

를 위해  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  박막을 spin-coating법을 사용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착하였다.

XRD 측정 결과, 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막을 550°C에서 열처리한 경우, perovskite 상 및 PbO(002)와 Pt-Ti(200) 상이 혼재하는 경향을 보인 반면 초음파 처리된 sol로 제조된 박막의 경우에는 perovskite 단일 상을 얻을 수 있었으며, 두 경우 모두 (111) 방향으로 우선 배향된 박막을 제조 할 수 있었다. SEM을 이용하여 알아본 미세구조에서는 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막에서는 "rosette" 구조가 관찰되었으나, 초음파 처리된 sol로 제조된 박막에서는 사라졌음을 볼 수 있었다. 이를 통해 초음파에 의해 부분적으로 불균일하게 분포하는 중합체가 초음파에 의해 균일화가 일어난 것을 알 수 있었다. 초음파 처리되지 않은 sol로 제조된 박막의 유전상수(10 kHz), 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec) 값은 335, 12.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 168.4 kV/cm였고, 초음파 처리된 sol로 제조된 박막은 각각 443, 17.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 153.5 kV/cm이었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] R. Moazzami, C. Hu and W.H. Shepherd, IEEE Transaction on Electron Devices 30 (1992) 2004.
- [ 2 ] C.A. Araujo, A.D. Mcmillan, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro and J.F. Scott, Ferroelectrics 104 (1990) 241.
- [ 3 ] N.D. Chen, K.R. Udayakumar, C.J. Gaskey and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2189.
- [ 4 ] M. Sayer, C.V.R. Vasant Kumar, D. Barrow, L. Zou and D.T. Amm, Mat. Res. Soc. Proc. 243 (1992) 39.
- [ 5 ] S. Yamaguchi, H. Tamura, M. Yoshimaru and M. Ino, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4118.
- [ 6 ] Y. Sakashita, T. Ono and H. Segawa, J. Appl. Phys. 69 (1991) 8352.
- [ 7 ] J. Moon, J.A. Kerchner, J. Lebleu, A.A. Morrone and J.H. Adair, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2613.
- [ 8 ] M. Sayer, G. Yi, M. Sedlar, Integrated Ferroelectrics 7 (1995) 247.
- [ 9 ] G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, J. Appl. Phys. 64 (1994) 2717.
- [ 10 ] R.W. Schwartz, R.A. Assink and T.J. Headley, Mat. Res. Soc. Proc. 243 (1992) 245.
- [ 11 ] S.H. Kim, C.E. Kim, H.J. Jung and Y.J. Oh, J. Kor. Ceram. Soc. 33 (1996) 793.
- [ 12 ] K. Kushida, K.R. Udayakumar, S.B. Krupanidhi and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1345.
- [ 13 ] T.J. Mason, Practical Sonochemistry (Ellis Hor-

- wood Limited, 1991) p. 17.
- [14] J. Zarzycki, *Ultrastructure Processing of Advanced Materials* (John Wiley & Sons Inc. 1992) p. 135.
- [15] Y. Liu and P.P. Phule, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 495.
- [16] T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki, T. Yonezawa, K. Ogi, K. Sameshima, K. Hoshiba, Y. Nakao and A. Kamisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5196.
- [17] B.A. Tuttle, D.H. Doughty and S.L. Martinez, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1455.