

Pb(Zr,Ti)O₃ 박막에서 결정립 크기 포화 현상에 관한 연구

이장식 · 김찬수 · 주승기
서울대학교 재료공학부
(2000년 1월 29일 접수)

A Study on the Saturation of Grain Size in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films

Jang-Sik Lee, Chan-Soo Kim and Seung-Ki Joo

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received January 29, 2000)

초 록

선택적 핵생성 방법인 PZT seed를 이용한 PZT 박막의 결정립 성장 과정 중에서 일정한 열처리 온도에서 PZT 박막의 결정립 크기가 포화되는 현상이 발견되었다. 이러한 결정립 크기 포화 현상을 PZT 박막의 결정화 도중 나타나는 계면 에너지로 해석하였다. 결정립 크기 포화에 영향을 주는 인자는 페로브스카이트 상과 파이로클로르 상 간의 계면 에너지, PZT 박막과 하부 전극인 Pt 박막 간의 계면 에너지인 것으로 나타났다. 결정립 크기가 포화된 PZT 박막에 ion damage를 가한 결과 측면으로 재성장하는 것을 관찰할 수 있었다. PZT 박막과 Pt 하부 전극 간의 계면 에너지 상태를 조절하기 위해서 Pt 박막의 두께를 변화시킨 결과, Pt의 두께가 증가함에 따라 PZT 박막의 결정립 크기가 증가하였으며, 이는 Pt 박막의 두께가 증가함에 따라 Pt의 격자 상수가 증가하기 때문이었다. Pt 박막에 가해진 ion damage의 정도가 증가할수록 핵생성의 incubation time이 증가하였다.

ABSTRACT

During the grain growth of the PZT thin films by selective nucleation method using PZT seed, it was found that the grain size was saturated with the annealing temperature. The saturation of grain size was analyzed by the interfacial energy which appeared during the crystallization. The factors affecting the saturation of grain size were found to be the interfacial energy between perovskite phase and pyrochlore phase, and PZT thin film and the bottom Pt electrode. When the ion damage was introduced to the grain-size saturated PZT thin films, further lateral growth was observed. Pt bottom electrode thickness was changed to control the interfacial energy between the PZT thin film and the Pt bottom electrode. When Pt thickness was increased, the grain size was also increased, because the lattice parameter of Pt films was increased with the thickness of the Pt films. The incubation time of nucleation was increased with the amount of the ion damage on the Pt films.

Key words : PZT, Thin film, Rosette, Single grain, Saturation of grain size

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) 박막의 우수한 유전 특성을 이용하여 비휘발성 메모리(nonvolatile memory)에 응용하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. 기존의 비휘발성 반도체 기억소자로는 EPROM(Electrically Programmable Read Only Memory), EEPROM(Electrically Erasable and Programmable Read Only Memory), flash memory 등이 있다. 그러나, 기존의 휘발성 메모리인 DRAM(Dynamic Random Access Memory)에 비해 공정이 복잡하고 집적도가 떨어져 새로운 비휘발성 반도체 소자가 요구되고 있는데¹⁾ 강유전체 박막을 이용하는 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory) 소자가 가장 유망한 방법으로 제안되고 있다. FRAM은 구조가 간단하고 기존 DRAM의 공정을 그대로 적용할 수 있

으며 전원 공급이 차단되어도 정보가 그대로 유지되어 전자 기기뿐만 아니라 smart card, 전자 주민카드 등에도 유용한 제품이어서 현재 많은 연구가 집중되고 있다.²⁻⁷⁾

비휘발성 기억 소자에 응용하기 위한 PZT를 박막으로 형성하기 위해 스퍼터링(sputtering) 법,⁸⁾ 화학증기증착(Che-mical Vapor Deposition) 법,⁹⁾ 졸-겔(Sol-Gel) 법,¹⁰⁾ laser ablation 법¹¹⁾ 등 여러 증착 방법이 사용되고 있다.

PZT 박막의 경우 증착된 상태에서는 대부분 비정질 상태이며, 비정질 상태의 PZT 박막의 경우 350°C 이하의 온도에서 준안정상인 파이로클로르 상으로 변태되고 500°C 이상의 열처리 온도에서 페로브스카이트 상으로 변태가 시작된다.¹²⁾ 이러한 pyrochlore-to-perovskite 변태 과정에 대한 현상을 이해하는 것은 특성이 우수한 강유전체 물질을 얻기 위해 꼭 필요한 사항이다. 파이로클로르 상은 산소가 결핍

된 cubic fluorite 구조를 가지고 있으며 격자상수는 1.05 nm 정도인 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 파이로클로르 상의 경우 중심에 대하여 대칭(centrosymmetric) 구조이기 때문에 전하 저장이나 기억 소자의 응용에 필요한 강유전체로서의 특성을 지니고 있지 않다. 그러므로 강유전특성을 나타내는 페로브스카이트 상을 얻기 위해서는 500°C 이상의 고온에서 후열처리 공정이 필연적으로 수반되어야 한다.¹³⁾

PZT 박막에 있어 Zr/Ti 비가 페로브스카이트 상으로의 변태과정에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 보통 Ti 함량이 높을수록 페로브스카이트 변태 온도가 낮아지는 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 일반적으로 PZT 박막의 경우 파이로클로르 matrix에서 핵이 생성되어 페로브스카이트 상의 성장을 통해 변태가 완료되며 상변태 도중에는 파이로클로르 상과 페로브스카이트 상이 서로 공존하게 된다. 파이로클로르 상은 5-6 nm 내외의 결정립 크기를 가지는 미세결정 구조를 하고 있다. 열처리를 하게 되면 짧은 시간의 incubation time을 지난 뒤 페로브스카이트 상의 핵은 PZT 박막과 Pt 전극의 계면에서 핵생성되어 막의 두께와 동일한 크기가 될 때까지 3차원적으로 등방향적으로 성장한다. 이 상태 이후의 성장은 기판과 평행하게 측면으로 물질 이동을 수반하게 되며 따라서 이 상태에서는 2차원적인 성장으로 가정할 수 있다. 최종적인 결정립의 형태는 측면성장이 등방향이라고 가정하면 flat disk 형태를 띠게 된다.¹³⁾

본 연구에서는 기존에 보고된 PZT seed를 이용한 단결정립 PZT 박막 형성에 관한 연구^{15,16)} 과정 중에서 새롭게 발견된 결정립 크기 포화 현상에 대해 연구하였다. 이러한 결정립 크기 포화 현상을 PZT 박막의 결정화 도중 나타나는 페로브스카이트 상과 파이로클로르 상간의 계면, PZT 박막과 하부 전극간의 계면 등의 계면 에너지로 분석하였다.

2. 실험방법

모든 시편은 Si(100) 웨이퍼를 열산화시킨 SiO₂(500 nm) wafer를 황산과 과산화수소 1:1 용액에서 10분, 완충플루오르화산용액(Buffered HF solution)에서 10초 동안 세정한 뒤, 스퍼터링에 의해 350°C에서 Pt(200 nm)을 입힌 기판을 사용하였다.

3-gun magnetron co-sputter 장치에 Pb, Zr, Ti 금속 타겟을 이용하여 반응성 스퍼터링으로 PZT 박막을 형성하였다. 스퍼터링 가스 유량비는 Ar:O₂=1:9였다. 초기 진공을 10⁻⁵ torr 이하로 유지한 뒤 350°C로 기판을 가열하면서 공정압력 20 mTorr인 조건으로 PZT 박막을 증착하였다. 박막 증착 전 pre-sputtering을 10분 이상하여 반응성 스퍼터링 시 타겟 표면산화 정도를 안정화시켜 증착 조건을 일정하게 유지하였다.

Seed layer 형성을 위해 100 nm 두께의 PZT 박막을 형성한 뒤 700°C에서 30초간 급속열처리(RTA) 방법으로 결정

화시켰다. 일반적인 사진식각(photo lithography) 공정을 통해 13 μm×13 μm 크기, 40 μm 간격으로 PR(Photo Resist) pattern을 하고 완충플루오르화산용액(Buffered HF solution)을 이용해 PZT 막을 에칭한 후 PR을 제거하였다. 이렇게 형성된 시편 위에 200 nm 두께의 PZT 박막을 증착하였다. 시편 제조 방법 및 구조에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. PZT 박막은 일반적인 관상로를 사용하여 540°C, 580°C, 620°C의 열처리 온도에서 대기중에서 열처리를 하였으며, 각각의 열처리 온도에서 시간에 따른 결정립 크기 변화를 편광현미경을 이용하여 관찰하였다.

증착된 PZT 박막과 하부 전극인 Pt 박막은 IMD(Ion Mass Doping) 공정에 의하여 ion damage를 인가하였는데, ion damage는 IMDS(Ion Mass Doping System) 장비를 이용하였으며,¹⁷⁾ 이 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. IMDS 장비의 경우, 일반적으로 반도체 공정에서 이온 주입 공정에 사용되는 장비이지만, 사용되는 gas의 종류에 따라 이온 주입 외에 physical etching 및 ion damage를 인가하기 위해 사용되는 장비이다. 본 연구에서는 이러한 IMDS 장비를 사용하여, Ar gas를 사용하여, PZT 박막 및 Pt 박막에 ion damage를 가하였다. Ion damage는 99.99%의 순

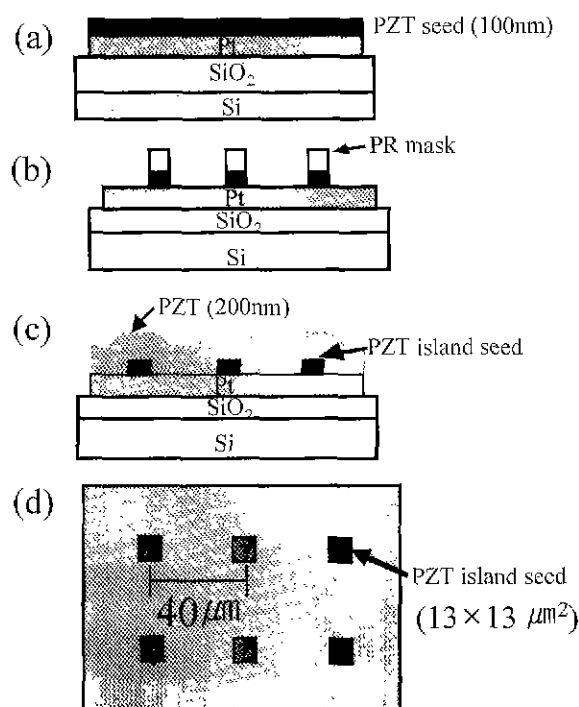


Fig. 1. Schematic illustration of lateral crystallization of PZT thin films by PZT seeding.

(a) seed layer deposition and crystallization at 700°C by RTA method.

(b) patterning by photo-lithography and wet etching of the seed layer.

(c) top PZT thin film deposition on the PZT island seed.

(d) plane view of the specimen.

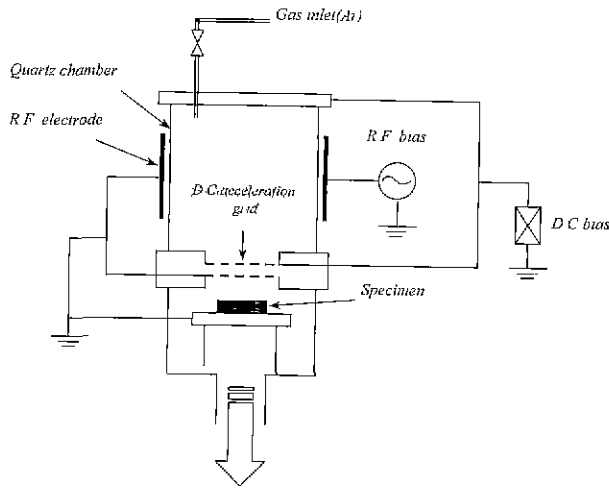


Fig. 2. Schematic diagram of the ion mass doping system.

수한 Ar 가스를 사용하였고 가속전압을 변화시켜 ion damage의 정도를 변화시켜 주었는데, 이러한 ion damage 조건을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Fig. 1(d)의 구조를 가진 시편을 540°C에서 2시간 동안 열처리했을 때의 광학현미경사진이다. Fig. 3(a)에

Table 1. Conditions of Ion Damage Treatment

Base pressure	~ 10 ⁻⁶ torr
Gas flow	Ar 3 sccm
working pressure	~ 10 ⁻³ torr
Sub. rotation	5 rpm
RF power	200 W
DC voltage	5, 10, 15 kV
ionic current	5 mA

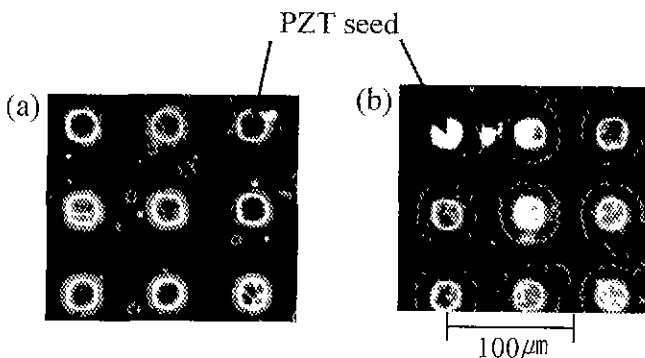


Fig. 3. Evolution of the lateral growth from the PZT seed obtained by optical microscopy.
 (a) after annealing at 540°C for 2 h.
 (b) after annealing at 580°C for 4 h

서 밝은 빛으로 나타나는 내부의 원이 하부에 형성된 PZT seed이며 이를 시작으로 측면으로 페로브스카이트 구조로 변태됨을 확인할 수 있으며, 페로브스카이트 구조로 변태된 주위에 검은 색깔의 파이로클로르 상이 남아있음을 보여주고 있다. 측면으로 성장한 거리는 2 µm였으며, 열처리 시간을 증가시키더라도 측면 성장이 더 이상 이루어지지 않았다. Fig. 3(b)의 경우 580°C에서 4시간 열처리한 경우이다. 앞서와 같이 초기에는 시간에 따라 측면으로 성장을 하였으나 9 µm 성장한 이후에는 더 이상 성장하지 않아 일정한 시간 이후에는 성장 과정이 포화되는 결과를 얻을 수 있었다. 즉 측면으로 성장할 수 있는 최대크기는 열처리 온도에 따라 결정됨이 관찰되었고 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 540°C로 열처리할 경우는 1시간 이내에 2 µm까지 측면으로 성장한 후 열처리 시간을 증가시켜도 더 이상 성장하지 않으며, 580°C에서는 4시간 열처리에 의해 9 µm, 620°C에서는 3시간 열처리에 의해 12 µm 정도로 그 길이가 포화되었다. 열처리 온도에 의해 결정립의 크기가 포화되는 현상에 대해 지금까지 보고된 바가 없었다. 이는 기존의 불규칙적인 핵 생성 및 성장(random nucleation and growth)에 의한 방법으로는 핵생성 분포에 따라 결정립의 크기가 결정되고 결정립이 성장하는 도중에도 옆부분에서 다시 핵이 생성되어 성장하므로 결정립의 크기가 제한되는 현상에 대한 관찰이 불가능하였던 것으로 판단된다. 또한 열처리 온도에 따라 결정립의 성장속도가 달라지는데 온도가 증가할수록 성장속도가 빨라짐을 관찰할 수 있었다.

이러한 결정립 성장 크기와 성장 속도가 열처리 온도에 의존성을 갖고, 결정립 성장 크기가 일정 크기로 포화되는 결과는 기존에 보고되지 않은 새로운 현상으로 아직까지 정확한 원인 규명이 되어 있지 않은 상태이다. 결정립 크기 증가를 위해서는 결정립 크기가 열처리 온도에 따라 포화되는 원인 규명이 우선되어야 할 것으로 생각된다.

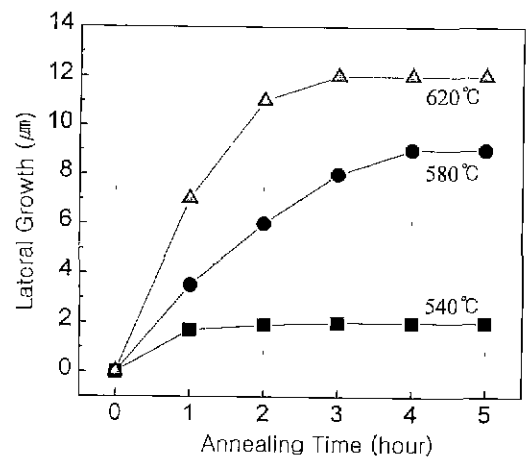


Fig. 4. Lateral growth with respect to annealing time at various temperatures. The lengths of lateral growth are distances measured from the edge of the PZT seed.

열처리 온도에 따라 결정립의 크기가 포화되는 원인으로
 는 아래와 같이 생각할 수 있다. 파이로클로르 상에서 페로
 브스카이트 상으로 변태될 때 13%의 부피 축소가 일어나므
 로¹⁸⁾ 변태량이 증가하면서 변태된 페로브스카이트 상의 부
 피가 $\pi^2 \cdot h$ (r : 결정립의 반경, h : PZT 박막의 두께)로
 증가하므로 내부 에너지(internal energy)가 증가하여 열처리
 온도에서 파이로클로르 상과 페로브스카이트 상과의 열역학
 적 자유에너지가 평형에 도달하여 성장이 멈추는 것, 결정
 립이 성장하면서 파이로클로르 상과 페로브스카이트 상의
 계면이 $2\pi \cdot h$ 로 계속 증가되면서 파이로클로르 상과 페로
 브스카이트 상의 계면 에너지(interface energy) 증가가 변태
 되려 하는 자유에너지와의 평형에 도달하는 것, 그리고 페
 로브스카이트 상과 Pt 전극과의 계면 에너지가 π^2 으로 증
 가됨에 따라 변태되려 하는 자유에너지와의 평형에 도달하
 는 것으로 생각되어진다.(Fig. 5)

이들에 대한 효과를 알아보기 위하여, 페로브스카이트 상
 과 파이로클로르 상 계면 에너지 영향과 페로브스카이트 상
 과 Pt 전극과의 계면 에너지의 영향으로 나누어 정성적으로
 확인하여 보았다.

먼저, 560°C에서 seed를 중심으로 측면으로 4 μm 성장
 한 후 더 이상 성장하지 않고 크기가 포화된 시편을 이용하
 여 DC 가속 전압을 5, 10, 15 kV로 증가시켜 ion dama-
 ge가 PZT 박막의 로젯(rossette) 성장에 미치는 영향에 대하
 여 관찰하였다. 가속 전압이 5, 10 kV의 경우 ion damage
 를 가한 후 다시 동일한 온도인 560°C에서 열처리를 하더
 라도 더 이상 결정립 크기에 변화가 없음을 확인할 수 있었
 다.(Fig. 6(a)) 반면 가속 전압 15 kV로 올렸을 경우(Fig.
 6(b)) 결정립 크기가 포화된 시편임에도 불구하고 측면으로
 4 μm 에서 5 μm 으로 1 μm 정도 성장하여 포화되는 것이
 관찰되었다(stage I). 다시 그 상태에서 2차 ion damage를
 가하여 열처리를 행하게 되면 다시 6 μm 로 성장하였으며,
 (stage II) 3차의 ion damage는 더 이상의 성장을 유발하지
 는 않고 포화되었다.(stage III) 이로부터, 작은 가속전압은
 결정립의 재성장엔 큰 영향을 주지 않으나, 일정값 이상의
 높은 가속 전압으로 이뤄지는 ion damage는, 포화 성장 상

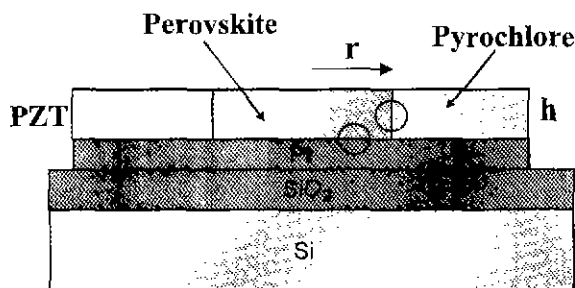


Fig. 5. Schematic illustration of the PZT thin films during crystallization. (h : thickness of PZT thin film, r : diameter of the grain).

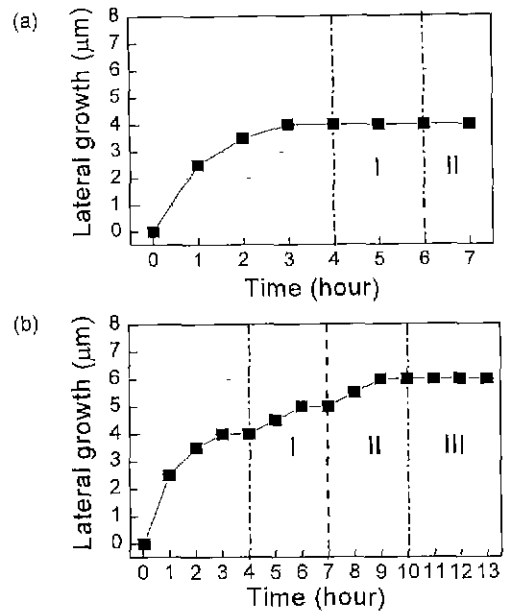


Fig. 6. Lateral growth of PZT thin film according to annealing time at 560°C heat treatment. Ion damage demarcated in I, II, III was introduced with acceleration voltage of 5, 10 kV(a) and 15 kV(b) for 10 min. The length was measured from the edge of the PZT seed.

태의 페로브스카이트/파이로클로르 상 계면에 영향을 주어
 결정립 재성장이 증진되는 것을 알 수 있었다.

또한, 본 연구에서 결정화가 완료되지 않는 저온 열처리
 에서 불규칙 핵생성으로 성장하는 다결정립 PZT 박막의 경
 우에도 성장하는 결정립이 서로 만나지 않으면 일정한 열처
 리 온도에서 더 이상 성장하지 않는 것이 발견되었다. 즉,
 이러한 결정립 크기 포화 현상의 경우 PZT seed를 이용한
 선택적 핵생성에 의한 단결정립 PZT array에서만 나타나는
 현상이 아닌 일반적인 현상인 것으로 나타났다.

앞서 결정립 크기 포화 원인 중에서 ion damage는 PZT
 박막에 영향을 주는 것으로 PZT 박막 내의 계면 에너지
 및 부피 자유에너지 측면에서 접근한 경우 결정립 크기 포
 화에 어느 정도의 영향은 주지만, 큰 영향을 미치는 것으로
 나타나지 않았다. PZT 박막과 Pt 하부 전극간의 계면 에너
 지의 영향을 알아보기 위해 하부 전극의 두께를 변화시켜
 상부 PZT 박막의 결정화 과정을 살펴보았다. 하부 전극의
 두께를 200 Å에서 4800 Å까지 변화시킨 결과를 Fig. 7에
 나타내었다. 일반적으로 박막의 경우 bulk와 달리 증착 조
 건 및 두께에 따라 박막 자체의 격자 상수(lattice para-
 meter) 및 박막 내부의 응력 상태가 변하는 것으로 알려져
 있다.

본 연구에서는 동일한 증착 조건에서 하부 전극인 Pt 박
 막의 두께를 변화시켰다. 하부 전극의 두께가 200 Å에서
 2000 Å까지 증가함에 따라 동일한 열처리 온도에서 Pt 두
 께가 증가함에 따라 결정립 크기가 크게 증가함을 확인할

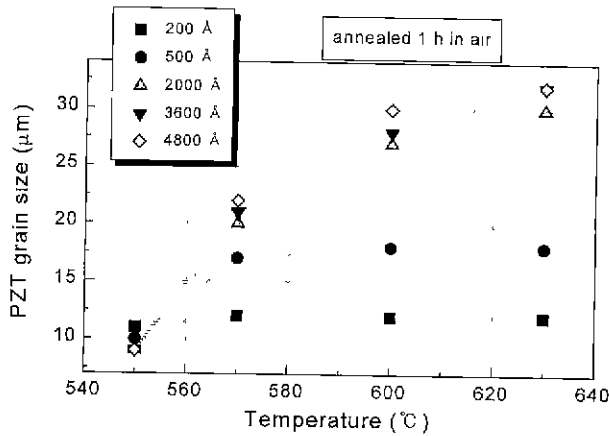


Fig. 7. PZT grain size with respect to annealing temperature at various Pt bottom electrode thickness. The annealing was carried out in an air atmosphere for 1 h.

수 있었다. 하지만 2000 Å 이상의 두께에서는 Pt 두께가 증가함에 따라 결정립 크기에는 큰 영향이 없었다. Fig. 8(a)에 Pt 두께에 따른 최대 결정립 크기를 나타내었다. Pt 두께가 얇은 200 Å에서 2000 Å 영역에서는 Pt 두께가 증가함에 따라 결정립 크기가 크게 증가하는 반면 2000 Å

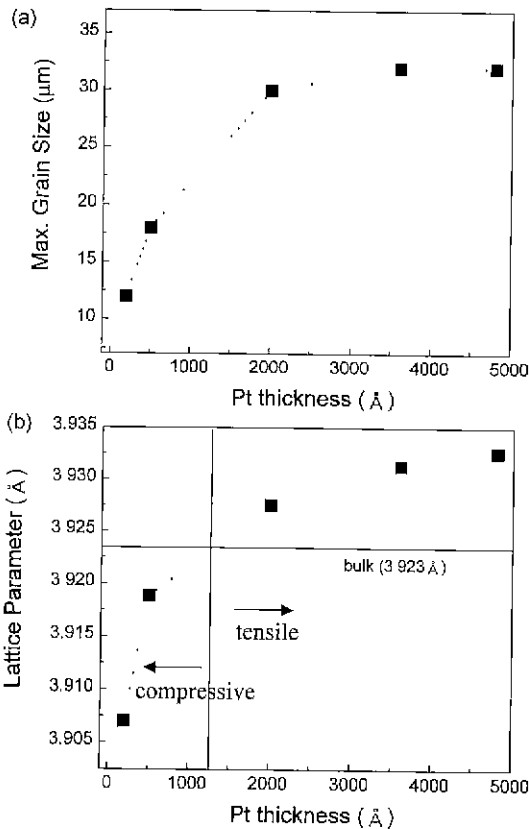


Fig. 8. (a) Maximum grain size of PZT thin films with respect to Pt bottom electrode thickness and (b) Changes of a lattice parameter of the Pt according to the Pt thickness.

이상의 영역에서는 증가하기는 하지만 큰 증가를 보이지 않았다. 이러한 Pt 두께의 증가에 따른 상부 PZT 박막의 결정립 크기 증가 원인을 분석하기 위해 하부 Pt 박막의 XRD 분석으로 격자 상수의 변화를 알아보았다. Pt (111), (200), (202) peak의 각도로부터 Cohen의 non-cubic system에서의 최소자승법(least square method)¹⁹⁾을 이용하여 격자 상수를 계산하였고, 이를 Fig. 8(b)에 나타내었다. Pt 두께에 따른 결정립 크기 증가 양상과 비슷하게 격자 상수 역시 Pt 두께가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였다. 특히 Pt 두께 약 1200 Å을 경계로 하부 Pt 박막의 경우 압축 응력에서 인장 응력으로 변화하였다. 일반적으로 PZT (65/35) 조성의 epitaxy로 형성된 PZT 박막의 경우 격자 상수가 약 4.1 Å으로 알려져 있으며,²⁰⁾ Pt 박막의 두께가 증가함에 따라 Pt 박막의 격자 상수가 PZT 박막의 격자 상수와 비슷하게 변화하는 것을 알 수 있었다. 즉, 하부 Pt 박막의 응력 상태, 즉 격자 상수의 변화가 상부 PZT 박막의 결정화 과정에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

하부 Pt 두께 변화 양상과 비슷한 접근 방법으로 하부 Pt 박막에 ion damage를 가한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

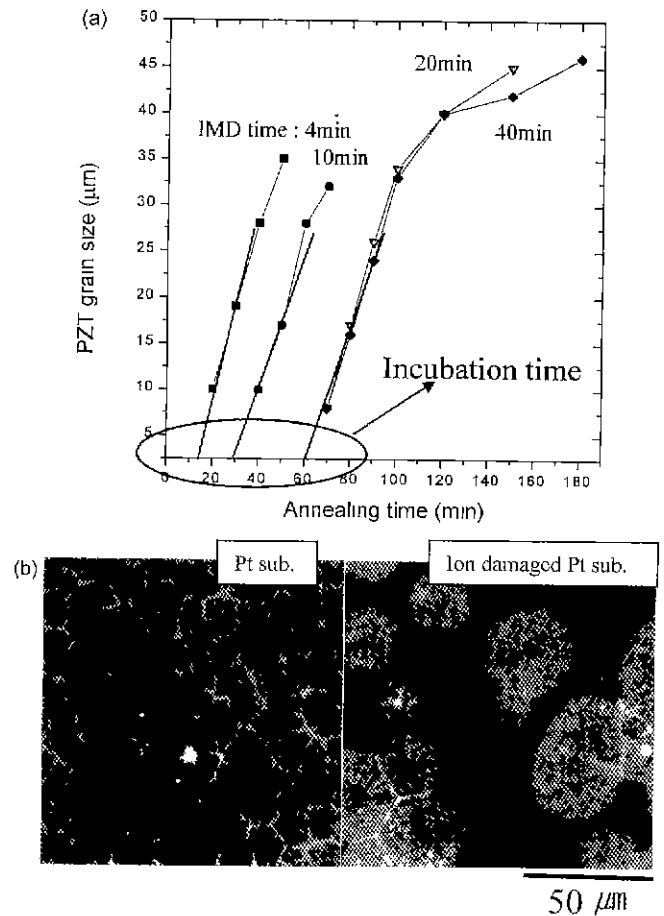


Fig. 9. (a) Variation of the incubation time with respect to IMD time and (b) Change of the PZT grain size with Pt substrate and ion damaged Pt substrate.

Ion damage를 가하는 방법은 앞서 PZT 박막에 ion damage를 가하는 조건과 동일하게 행하였다. Pt 박막에 ion damage를 가속 전압 15 kV로 damage를 인가하는 시간을 달리하여 결정립 크기를 측정된 결과를 Fig. 9(a)에 나타내었다. Ion damage를 가하는 시간이 증가할수록 incubation time, 즉 핵생성되기까지 필요한 시간이 증가함을 확인할 수 있었다. Ar gas를 이용한 ion damage의 경우 Pt 박막의 윗 부분을 비정질화시키는 것으로 생각되는데, Ar 가속 전압이 증가할수록 Pt 하부 전극의 비정질화되는 깊이가 점점 더 깊어질 것으로 예상된다. 직접 PZT 박막과 접하는 부분은 ion damage를 가하지 않은 경우 (111) 우선 배향된 Pt 기판인 것에 비해, ion damage를 받은 Pt의 경우 결정화되지 않은 비정질 상태 부분과 PZT 박막이 접촉하게 되는 것으로 생각되어진다. Pt 박막의 경우 격자 상수가 PZT 박막의 격자 상수와 거의 비슷하며, 이로 인해 Pt을 하부 전극으로 사용한 경우 PZT 박막의 핵생성이 용이하게 된다는 보고가 있다.²¹⁾ 이렇게 핵생성이 용이하게 되는 이유는 Pt 박막과 PZT 박막 간의 lattice mismatch가 적어 핵생성이 용이하게 되는 것으로 알려져 있다. 반면 ion damage를 받은 Pt 박막의 경우 상부층이 비정질화되어 있는 상태이므로 그 위에 형성된 PZT 박막의 경우 계면 에너지의 변화에 의해 핵생성되는 속도에 영향을 주는 것으로 추정된다.

4. 결 론

새로운 선택적 핵생성 방법인 PZT seed를 이용하여 결정립계 위치가 인위적으로 조절된 단결정립 PZT 박막을 형성하였다. PZT seed를 이용한 선택적 핵생성 및 성장 과정에서 일정한 열처리 온도에서 PZT 박막의 결정립 크기가 포화되는 현상이 발견되었다. 즉, 결정립 크기는 열처리 시간이 아닌 열처리 온도에 의해 정해짐을 확인할 수 있었다.

결정립 크기 포화 현상은 PZT 박막의 결정화 도중 나타나는 계면 에너지로 해석하였으며, PZT 박막의 결정립 크기 포화에 영향을 주는 인자는 다음과 같이 나타났다.

1. 페로브스카이트 상과 파이로클로로 상 간의 계면 에너지 측면에서, 결정립 크기가 포화된 PZT 박막에 Ar으로 ion damage를 인가한 경우, 측면으로 재성장이 일어나는 것이 관찰되었다.

2. PZT 박막과 하부 전극인 Pt 박막 간의 계면 에너지 측면에서, 1) 하부 Pt 전극의 두께를 변화시킨 결과, Pt 전극의 두께가 증가할수록 성장할 수 있는 PZT 박막의 결정립 크기 또한 증가하였으며, 이는 Pt 박막의 두께가 증가함에 따라 Pt 박막의 격자 상수가 PZT 박막의 격자 상수와 비슷하게 증가하는 것으로 해석되었다. 즉, 하부 Pt 박막의 응력 상태, 즉 격자 상수의 변화가 상부 PZT 박막의 결정화 과정에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 또한 2) 하부 Pt 전극에 Ar으로 ion damage를 인가한 경우, ion da-

mage를 가하는 시간이 증가할수록 PZT 박막에서의 incubation time, 즉 핵생성되기까지 필요한 시간이 증가함을 확인할 수 있었다.

3. PZT 박막의 결정립 크기 포화 현상은 선택적 핵생성 방법 외에 일반적인 다결정립 PZT 박막의 결정화 과정 중에도 발견되는 일반적인 현상임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 과학재단 우수연구센터 지원과제에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Ferroelectric Ceramics : Tailoring Properties for Specific Applications," pp. 1-85, Ferroelectric Ceramics, Ed. by N. Setter and E. L. Colla, Birkh user. Basel, 1993.
2. J. F. Scott and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246**, 1400-1405 (1989).
3. J. F. Scott, L. D. McMillan and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memories : A Comparison with Other High-speed Digital Devices," *Ferroelectrics*, **116**, 147-155 (1991).
4. J. Carrano, C. Sudhama, V. Chikarmane, J. Lee, A. Tasch, W. Shepherd and N. Abt, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM Applications," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **38**(6), 690-703 (1991).
5. P. C. Fazan, "Trends in the Development of ULSI DRAM Capacitors," *Integrated Ferroelectrics*, **4**, 247-256 (1994).
6. R. E. Jones, Jr., P. D. Maniar, A. C. Campbell, R. Moazzami and C. J. Mogab, "High-permittivity Lead based Perovskite Dielectrics for DRAM Applications," *Integrated Ferroelectrics*, **5**, 235-244 (1994).
7. S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe and M. H. Francombe, "Integration of Ferroelectric Thin Films into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(4), 1554-1561 (1992).
8. E. S. Ramakrishnan and W. Y. Hong, "Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(1), 69-74 (1992).
9. M. Shimizu and T. Shiosaki, "Control of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Characteristics Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, **27**, S49-S53 (1994).
10. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, "Controlling Crystalline Orientations of So-Gel PZTs for FRAM and DRAM Applications," *Extended Abstracts of the 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 682-684 (1994).
11. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, D. Roy and C. J. Peng, "Growth of Ferroelectric Oxide Thin Films by Excimer Laser Ablation," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(4), 1815-1820 (1992).
12. A. Okada, "Electrical Properties of Lead-Zirconate-Lead-Titanate Ferroelectric Thin Films and Their Composition Analysis by Auger Electron Spectroscopy," *J. Appl. Phys.*

- 49(8), 4495-4499 (1978).
13. C. K. Kwok and S. B. Desu. "Formation Kinetics of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films," *J. Mater. Res.*, **9**(7), 1728-1733 (1994).
 14. C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer. "Crystallization of Sputtered Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 864-874 (1992).
 15. 이장식, 박응철, 박정호, 이병일, 주승기, "결정립계가 PZT 박막의 유전 특성에 미치는 영향," *요업학회지*, **36**(12), 1316-1321 (1999).
 16. 이장식, 박응철, 박정호, 이병일, 주승기, "PZT seed에 의한 거대 단결정립 PZT 박막 형성에 관한 연구," *대한금속·재료학회지*, **38**(1), 148-152 (2000).
 17. A. Yoshida, K. Setsune and T. Hirao, "Phosphorous Doping for Hydrogenated Amorphous Silicon Films by a Low-Energy Ion Doping Technique," *Appl. Phys. Lett.*, **51**(4), 253-255 (1987).
 18. J. A. Voigt, B. A. Tuttle, T. J. Headley and D. L. Lamppa. "The Pyrochlore-to-Perovskite Transformation in Solution-Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 395-402 (1995).
 19. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., pp. 360-368. Addison-Wesley, 1978.
 20. C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr and J. Amano, "Single-Crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: Systematic compositional variation of electronic and Optical Properties," *J. Appl. Phys.*, **81**(5), 2349-2357 (1997).
 21. K. Ogata, K. Suenaga, K. Horikoshi, K. Yoshizumi, H. Kato and M. Mori. "Effect of Grain Size on Degradation of Pt/PLZT/Pt Capacitor," *Ferroelectrics*, **225**, 163-170 (1999).