

## Multi-coating법으로 제조된 두꺼운 PZT 막의 두께 변화에 따른 미세구조 및 전기적 특성

박준식<sup>1,2,†</sup> · 장연태<sup>3</sup> · 박효덕<sup>1</sup> · 최승철<sup>3</sup> · 강성군<sup>2</sup>

<sup>1</sup>전자부품연구원 마이크로머신연구소

<sup>2</sup>한양대학교 재료공학부

<sup>3</sup>아주대학교 재료공학과

### Microstructures and Electrical Properties of Thick PZT Films with Thickness Variation Fabricated by Multi-coating Method

Joon Shik Park<sup>1,2,†</sup>, Yeon Tae Chang<sup>3</sup>, Hyo Derk Park<sup>1</sup>, Seung Chul Choi<sup>3</sup> and Sung Goon Kang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MEMS Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Kyunggi, 451-865

<sup>2</sup>Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Kyunggi, 441-749

(2002년 1월 17일 받음, 2002년 3월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** Properties of 52/48 PZT films with various thicknesses for piezoelectric micro-electro mechanical systems (MEMS) devices fabricated by multi-coating method on Pt(3500 Å)/Ti(400 Å)/SiO<sub>2</sub>(3000 Å)/Si(525 μm) substrates were investigated. PZT films were deposited by spin-coating process at 3500 rpm for 30 sec, followed by pyrolysis at 450°C for 10 min producing the thickness of about 120nm. These processes were repeated 4, 8, 12, 16 and 20 times in order to have various thicknesses, respectively. Finally, they were crystallized at 650°C for 30 min. All thick PZT films showed dense and homogeneous surface microstructures. Thick PZT films showed crystalline structures of random orientations with increasing thickness. Dielectric constants of thick PZT films were increased with increasing film thickness and reached 800 at 100kHz for 2.3 μm thick PZT film. P<sub>r</sub> and E<sub>c</sub> of 2.3 μm thick PZT films were about 20 μC/cm<sup>2</sup> and 63kV/cm. Depth profile analysis by Auger Electron Spectroscopy (AES) of 4800 Å thick PZT film showed the formation of the perovskite phase on Pt layer by Pb diffusion behavior. It was considered that Pb-Pt intermediate layer promoted PZT (111) columnar structures.

**Key words** : sol-gel, PZT, thick film, multi-coating, MEMS devices

### 1. 서 론

최근 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (이하 PZT) 막을 이용한 각종 용도의 마이크로 액츄에이터와 압력 센서, 촉각 센서, 가속도 센서 및 표면 탄성파 소자 등의 마이크로 센서로 응용하기 위한 연구가 매우 활발하며, 그 중요성은 더욱 증대되고 있다.<sup>1~3)</sup> PZT는 압전상수 (d<sub>33</sub>), 전기기계 결합 계수 (k) 및 초전 계수 (p) 등의 값이 크고, 조성 변화에 의한 유전율 등의 제어가 용이하다는 장점을 갖고 있기 때문이다. 일반적으로 비휘발성 메모리에 사용되는 PZT막은 통상 4000 Å 이하인데 비해, MEMS용 소자로 응용하기 위해서는 PZT 막의 두께가 5000 Å 이상을 갖는 것이 중요한 경우가 많다. 그 이유는 두께 증가를 통해 PZT 박막의 구동력 증가, 절연과피 전압 향상, 외부 환경에 대한 내구성 등의 전기적/기계적인 특성 향상 및 마이크로 초전 센서로 사용시 감도의 향상 등을 가져올 수 있기 때문이다. 두꺼운 PZT막에 대한 연구가 최근 보고되고 있으나, 균열없는 재

현성 있는 치밀한 박막의 제조가 용이하지 않아 두꺼운 PZT막의 미세구조 및 조성 제어 등에 대한 연구가 필요한 것으로 생각되었다.<sup>4)</sup> 본 연구에서 적용한 multi-coating 방법은 공정이 간단하며, 두꺼운 PZT막을 저온 공정, 대면적 도포, 정밀 조성 제어, 저비용 공정에 의해 균열 없는 치밀한 막을 제조하기 위한 공정으로 가장 적합한 방법 중 하나라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 마이크로 액츄에이터 및 마이크로 센서 응용을 위한 multi-coating방법에 의해 제조된 4800 Å에서 2.3 μm 범위의 PZT막의 두께변화에 따른 미세구조의 관찰 및 그에 따른 전기적 특성 변화를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 PZT막의 증착을 위하여 Pt(3500 Å)/Ti(400 Å)/SiO<sub>2</sub>(3000 Å)/Si(525 μm)의 구조로 구성된 (111) 배향성의 기판과, 2-methoxyethanol (2-MOE)를 용매로 하여 10% Pb가 excess된 PbZrO<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub>비가

† E-mail: jspark@keti.re.kr

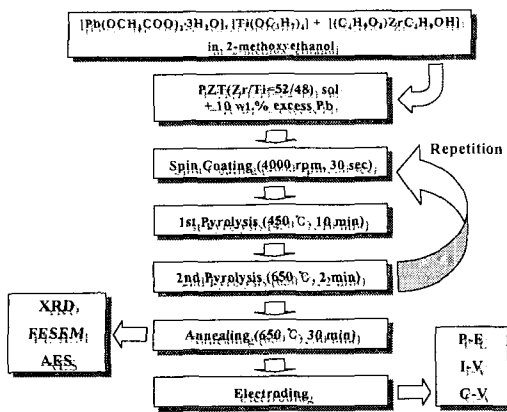


Fig. 1. Process flow of PZT films fabrication by multi-coating method

52/48의 조성을 갖는 0.4 mol PZT sol을 사용하였다. 10% Pb excess를 사용하는 이유는 공정중 Pb 휘발에 따른 pyrochlore 상의 발생을 억제하기 위한 것이었다. Fig. 1에서와 같이 3500 rpm에서 30초 동안 spin coating된 PZT sol은 충분한 유기 용매의 제거를 위해 450°C에서 10분 동안 열처리 과정을 거친 후, 결정화를 위해 650°C에서 2분간 건조하였다. 이를 하나의 단위 공정으로 하여 원하는 두께까지 단위 공정의 반복 (multi-coating)을 통한 PZT multi-layer층을 형성한 후, 최종적인 PZT 막의 결정화를 위해 650°C, 30분 동안 열처리를 실시하였다. 이때 두께 변화에 따른 PZT 막 특성 변화의 확인을 위해 4회, 8회, 12회, 16회 그리고 20회로 코팅 횟수를 바꾸어 5종의 PZT 막을 제조하였다. 이후 multi-coating법으로 제조된 PZT 막에 대해  $\alpha$ -step을 이용하여 막의 두께를 측정하였다. Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 측정된 X-ray Diffraction Pattern(XRD, Rigaku, D/Max-3C)으로부터 PZT 막의 결정 구조를 분석하였다. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, Hitachi, S-4200)를 이용하여

PZT 막의 단면 및 표면 형상을 관찰하였다. Auger Electron Spectroscopy(AES, Physical electronics, PHI 680)을 통해 기판과 PZT 막을 구성하는 각 성분들의 확산 거동을 관찰하였다. 전기적 특성의 측정을 위해 DC-sputter장치 (Varian사)로 PZT 막 상에  $6.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ 의 면적을 갖는 약 2000 Å 두께의 Pt 전극을 증착하였으며, 스퍼터링에 따른 PZT 막의 내부 응력을 완화시키기 위해 650°C, 30분간 어닐링을 추가로 실시하였다. 이상과 같이 준비된 시편은 RT-66A (Radiant Technology)를 통해 P-E hysteresis loop를 관찰하였다. 이로부터 P<sub>r</sub>, E<sub>c</sub> 값을 확인하였다. Impedance analyzer (HP 4194A)를 이용하여 유전 상수 및 유전 손실 값을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 두께 변화에 따른 PZT 막의 미세 구조

Fig. 2는 두께 증가에 따른 PZT 막의 FESEM 표면 및 단면 관찰 사진이다. 표면 사진을 통해 두께 변화에 따른 PZT 박막의 표면 미세 조직에서 증착 횟수가 증가됨에 따라 결정립 크기 (50~100nm)는 거의 변화되지 않았으며, 비교적 조밀한 막을 얻는 것을 알 수 있었다. 20회 코팅된 경우 까지 PZT 막은 비교적 평평한 표면을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 단면 사진으로부터 4회 코팅된 PZT 막의 두께는 약 4800 Å, 20회 코팅된 경우는 약 2.3 $\mu\text{m}$ 의 두께를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그 결과 단위 공정을 통해 한 층씩 코팅될 때마다 약 1100~1200 Å 정도의 두께로 막이 형성된다는 사실을 알 수 있었다. 또한 단면 구조를 보았을 때, columnar 구조를 갖는 것을 알 수 있었으며, multi-coating에 따른 각 층간의 계면도 관찰되지 않았다. 따라서, 내부 구조 또한 매우 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 두께 증가에 따른 PZT 막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. PZT 막은 650°C에서 열처리된 후, 코팅 횟수에 상관없이 pyrochlore상이 없는 perovskite 구조로

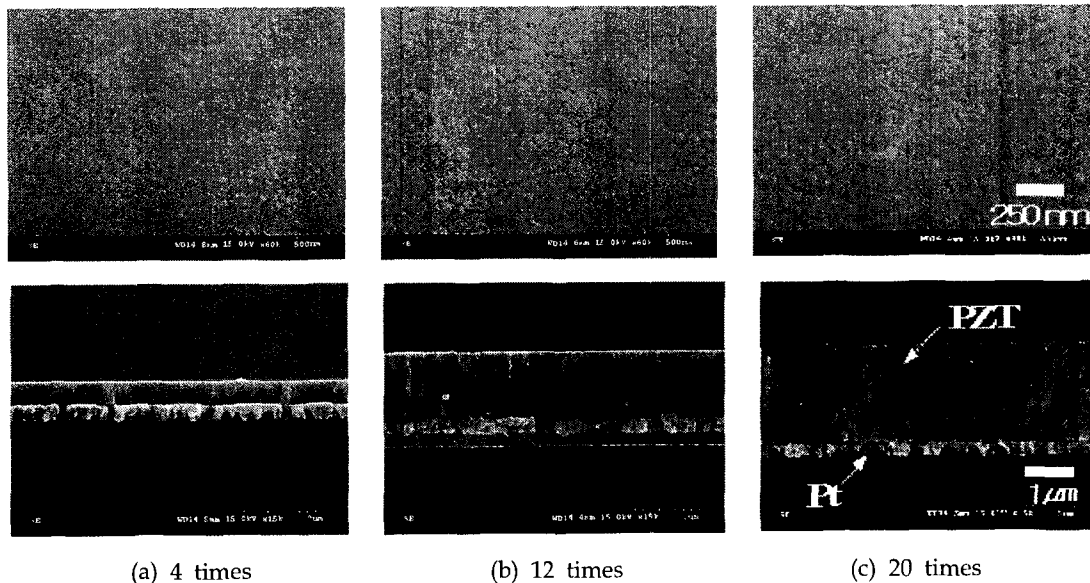


Fig. 2. FESEM micrographs of PZT films at various film thicknesses a) 4 times, b) 12 times, c) 20 times 위 : top view ( $\times 60000$ ), 아래 : cross section view ( $\times 15000$ )

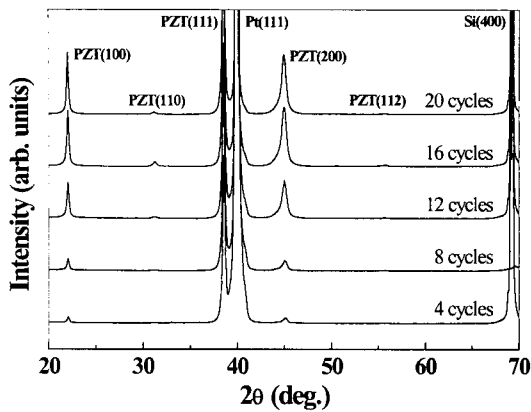


Fig. 3. XRD patterns of PZT films at various film thicknesses

완전 결정화되었음을 알 수 있었다. 4회 코팅된 경우 강환 (111) 주배향성이 관찰되었으며, 이는 D. Kaewchinda 등에 의해 보고된 바와 같이 PZT막이 Pt (111)기판의 영향을 받아 (111) 우선 배향성을 가지면서 핵 생성 및 결정 성장이 되기 때문인 것으로 생각되었다.<sup>5)</sup> 그러나, 8회 이상 20회까지 코팅 횟수가 증가됨에 따라 (100)과 (200)으로의 결정 성장이 나타나므로 상대적으로 (111) 주배향성이 감소됨을 알 수 있었다. Pt/Ti 기판 위에 PZT 막이 코팅되었을 경우, 결정이 성장되는 기구는 두 가지가 있다. 가장 낮은 에너지를 가지는 PZT 결정면은 (100) 배향으로써 어떠한 외부 환경의 방해 요소도 없다면, (100) 배향의 핵이 다른 배향보다 더 빨리 성장될 것이다. 그러나 Pt와 같이 격자 상수가 비슷한 기판 상에 PZT 막을 결정화시키는 경우 불균일 핵생성이 보다 우세하게 되어 더 낮은 활성화 에너지를 가지게 된다. 그 결과 4회 코팅된 PZT 막의 경우에는 하부 Pt 전극 층의 배향과 동일한 (111) 배향으로 성장되지만, 코팅 횟수가 증가됨에 따라 기판의 영향이 점차 감소되면서 (100) 배향을 주로 한 결정 성장이 우세하게 나타났다.

3-2. 두께 변화에 따른 PZT 막의 전기적 특성

Fig. 4는 두께 증가에 따른 PZT 막의 유전율과 유전 손실을 나타낸 것이다. PZT 막의 두께가 증가됨에 따라 유전율은 1 kHz의 인가 주파수 하에서 700~900범위에서 점차 증가되었으며, 유전 손실은 2.0~3.0%의 값을 나타내었다. 이론적으로 단위 두께당 유전체 막의 유전율은 일정한 값을 유지하는 것이 정상이며, 실제의 경우에는 두께 증가에 따른 내부 결함의 증가로 인해 유전율이 감소되는 경향을 나타내게 된다. 그러나 실험을 통해 얻어진 PZT 막의 두께가 증가됨에 따라 유전율이 오히려 증가되는 경향을 보였다. Kalpat 등의 보고에 의하면, 두께에 따른 이러한 유전율의 증가 현상은 내부 결정 배향의 변화로써 설명되어질 수 있다.<sup>6)</sup> 즉, (100) 배향의 PZT는 (111) 배향의 PZT 보다 일반적으로 높은 유전율을 가지고 있기 때문에 이것이 두께가 증가됨에 따른 내부 결함에 증가에 의한 유전율 감소보다 더 큰 영향을 끼치는 것으로 생각되었다.<sup>6)</sup>

Fig. 5는 두께 증가에 따른 PZT 막의 P-E 특성 변화를 나타낸 것이다. PZT 막의 두께가 증가됨에 따라 포화

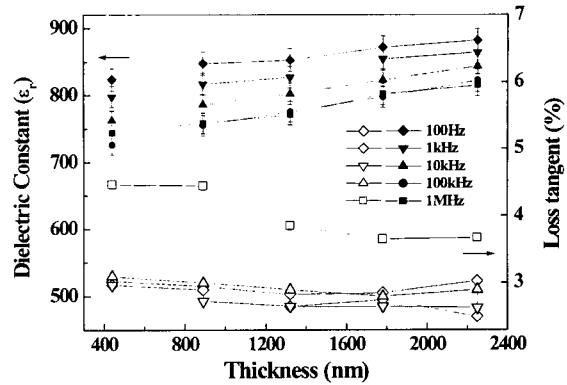


Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent of PZT films at various film thicknesses

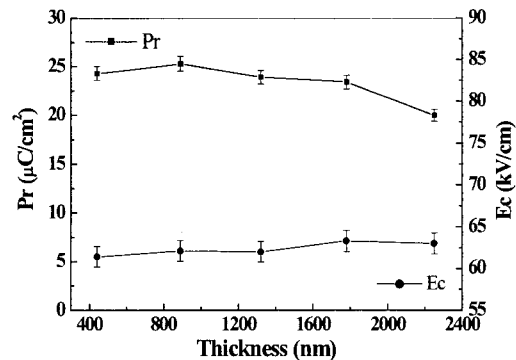


Fig. 5. P-E characteristics of PZT films at various film thicknesses

되어지는 전압이 점점 증가되고, 잔류 분극은 점차 감소되어 20회 코팅된 2.3 $\mu$ m PZT막의 경우 약 20 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈으며, 항전계는 65 kV/cm 내외로 나타났다. 두께 증가에 따라 잔류 분극 값이 감소된 이유는 측정시 P-E 측정 장비의 최대 인가 전압이 19.9V로 제한되어 있어 PZT 막의 두께가 두꺼운 경우일 수록 완전한 포화 분극에 도달되지 못한 것에 기인된 것으로 생각되었다. 따라서 좀더 구체적인 분석을 위해서 차후 연구에서는 P-E 측정 장비의 전압 증폭 장치를 사용하여 두께 증가에 따른 인가전압을 최대한 높인 상태에서의 잔류 분극과 항전계 값을 재확인하고, TEM 분석을 통해 PZT 막의 내부 및 각 코팅 횟수에 따라 발생될 수 있는 계면 관찰 등을 통해 이 부분에서의 구조 결함 등의 존재여부를 확인할 필요가 있을 것으로 생각되었다.

3-3. PZT 막의 AES 방법에 의한 조성 depth profile 분석

Fig. 6은 4회 코팅된 PZT 막의 AES depth profile을 나타낸 것이다. 우선 PZT층 내의 Zr과 Ti의 조성 변화에서 일정한 간격으로 각각 3개씩의 굴곡이 관찰되었다(표시 'a'). 코팅 횟수와 열처리 공정을 생각할 때 이들은 조성적 불균형을 나타내는 일종의 국부적 조성 불균일 영역으로 생각되었다. 깊이 500nm에서 600nm사이에서 Pb line이 Pt line과 교차되는 것으로 보아 multi-coating에 의해 PZT sol 용액이 기판 상에 도포된 후, 계속된 열처리 과정을 통하여 미량의 Pb가 하부 Pt 전극 쪽으로 확산되면서 Pb와

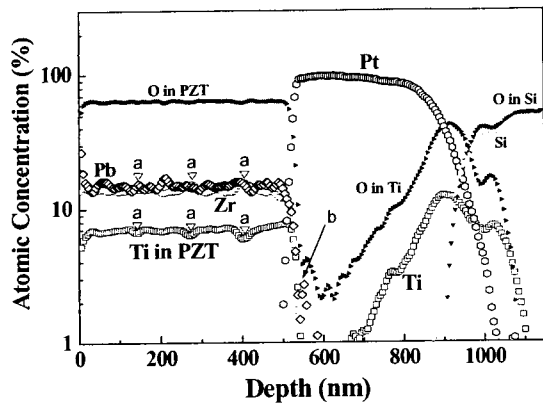


Fig. 6. AES depth profile of 4 times coated PZT film on prepared substrate (Pb:  $\diamond$ , Zr:  $\circ$ , Ti:  $\square$ , Pt:  $\circ$ )

결합된 Zr 및 Ti의 격자 결합이 깨지게 되고, 이로 말미암아 조성적 변화가 나타나는 것으로 추측되었다. 아울러 이러한 굴곡은 PZT 막의 두께가 증가됨에 따라 점차 감소되고 있음이 관찰되었다. 즉, PZT 결정 구조내의 Pb는 열처리 과정이 반복됨에 따라 이전에 이미 결정된 하부 Pt 층 부근일수록 활발한 확산이 이루어지며, 그에 따라 Zr과 Ti에 미치는 조성적 불균형도 하부 Pt 층에 가까운 곳일수록 더 크게 나타나는 것으로 생각되었다. 그러나 제조된 PZT 막의 조성적 불균형은 전체 구성 원소들의 조성 분포에 대해 대략 1.5% 이하의 농도 변화를 보였다. 이는 관련 문헌에 나타난 값의 약 50% 정도로써 제조된 PZT 막이 비교적 조성적 결합에 의한 특성 저하의 영향을 그만큼 덜 받았다는 사실을 입증하고 있다.<sup>7)</sup> 이와는 별도로 SiO<sub>2</sub>층까지의 전체적인 조성 분포를 살펴볼 때, Pb는 하부 Pt 전극 층으로 비교적 활발하게 확산되었으며, Zr은 거의 확산되지 않았다. 또한 하부 Pt 전극층과 SiO<sub>2</sub> 절연층 사이의 Ti층은 비교적 위아래로 넓게 확산되는 모습을 보였으나 상부의 PZT 층까지는 확산되지 않아 압전 특성에는 영향을 끼치지 못한 것으로 추측되었다. 또한 Pb 확산의 결과로 하부 Pt 전극 층이 시작 되는 곳에 약 2% 정도의 농도를 갖는 Pb 층이 확산되어 있음이 관찰되었다(표시 'b'). D. Kaewchinda 등에 의하면, 기판 상에 도포된 PZT sol은 최초 비정질의 상태에서 열처리를 통하여 내부의 Pb가 Pt층으로 확산되어 PZT/Pt 계면 사이에 중간상층이 형성된다.<sup>5,7)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 multi-coating법을 이용하여 PZT sol로부터 Pt(3500 Å)/Ti(400 Å)/SiO<sub>2</sub>(3000 Å)/Si(525 μm) 기판 상에 두께를 증가시켜 2.3 μm까지 두꺼운 PZT 막을 제조하였으며, 제조된 PZT막의 두께 변화에 따른 미세 구조 및 특성 변화를 조사하였다.

1) 제조된 PZT 막은 perovskite 구조로 완전히 결정화되었으며, 두께가 증가됨에 따라 결정 구조가 (111) 주배향성에서 (100)과 (200) 결정 성장과 함께 상대적으로 (111) 결정 성장이 감소됨을 알 수 있었다.

2) 유전율과 유전 손실은 PZT 막의 두께가 증가됨에 따

라 약 700~900 및 2.0~3.0%의 값을 각각 나타내었다. 유전율의 소폭 증가는 두께 증가에 따른 결정 배향의 변화로 설명되어질 수 있었다. 사용된 장비의 최대 인가 전압 19.9 V 이하에서 측정된 P-E hysteresis로부터 잔류 분극은 두께 증가에 따라 점차 감소되어 20회 코팅된 2.3 μm PZT막의 경우 약 20 μC/cm<sup>2</sup>의 값을 나타냈으며, 항전계는 65 kV/cm 내외로 나타났다. 이는 PZT막의 두께가 두꺼울수록 장비의 한계로 인해 완전한 포화 분극에 도달되지 못했기 때문인 것으로 생각되었다.

3) PZT막 내부에는 multi-coating시 각각의 증착 공정에 기인한 미세 계면 부분에서의 Zr과 Ti의 조성적 불균일 영역이 관찰되었으며, 그 조성 차이는 대략 1.5% 이하로 매우 작은 조성 변화를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자업부의 전자부품기반기술개발사업과 과학기술부의 국가지정연구실사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 연구에 도움을 주신 이노스텍(주)의 김승현 박사님과 성균관대학교 이재찬 교수님께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C.C. Hsueh et. al., Sol-Gel Derived Ferroelectric Thin Films in silicon Micromachining, *Int. Ferro.*, **3**, p. 21, (1993).
2. K. Yamashita, Hiroshi Katata et al., High-Directivity Array of Ultrasonic Micro Sensor Using PZT Film on Si Diaphragm, *Trans.01. Int. Conf.*, **1B3-02**, (2001).
3. B. Xu, L.E. Cross and J. Bernstein., Ferroelectric and antiferroelectric films for microelectromechanical systems applications, *Thin Solid Films*, **377**, p. 712, (2000).
4. K. Miyazata, Kunio Ito, Joachim Mayer and Manfred Ruhle, Structure of Duplex Multilayer Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> Films Prepared by Sol-Gel Processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, p. 2333, (1998).
5. D. Kaewchinda, T. Chairaungsri, M. Naksata, S.J. Milne and R. Brydson, TEM characterization of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates, *J. Eurp. Ceram. Soc.*, **20**, p. 1277, (2000).
6. S. Kalpat, X. Du, I.R. Anothu, A. Akiba, H. Goto and K. Uchino, Effect of crystal orientation on dielectric properties of lead zirconium titanate thin films prepared by reactive RF-Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, p. 713, (2001).
7. S.A. Impley, Z. Huang, A. Patel, R. Beanland, N. M. Shorrocks, R. Watton and R.W. Whatmore, Microstructural characterization of sol-gel lead-zirconate-titanate thin films, *J. Appl. Phys.*, **83**, p. 2202, (1998).