

Sol-gel법과 급속 열처리에 의한 PZT 강유전 박막의 제작과 그 특성

논문
7-5-1

Fabrication and Characteristics of PZT Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Processing and Rapid Thermal Annealing

백동수*, 최형욱*, 김준한*, 신현웅**, 김규수***, 박창엽*

(Dong-Soo Paik, Hyung-Wook Choi, Jun-Han Kim, Hyun-Yong Shin, Kyu-Soo Kim, Chang-Yub Park)

Abstract

In this study, ferroelectric thin films of PZT with different Zr/Ti ratio were prepared by sol-gel processing and annealed by rapid thermal annealing at 500°C~700°C for 10 sec.~1 min. Structures of the annealed films were examined by X-ray diffraction and SEM. Thin films of PZT with perovskite structure have been obtained by annealing at 600°C or above and for 20 seconds or longer. Maximum remnant polarization of 10.24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and minimum coercive field of 20.06 kV/cm were obtained from the 56/44 and 65/35 Zr/Ti composition films, respectively. Dielectric constant, ϵ_r , of 500~1300 and dielectric loss, $\tan \delta$, of 0.01~0.035 were obtained from the films.

Key Words(중요용어) : Sol-gel processing(졸겔법), Rapid thermal annealing(급속열처리), PZT thin film(PZT박막), Ferroelectric properties(강유전특성)

1. 서 론

강유전 박막은 벌크 세라믹스에 비해 구동전압이 낮고 경제적인 가공이 가능하며 현재의 반도체 디바이스와 집적화가 가능하다¹⁾. PZT(Lead-Zirconate-Titanate) 박막은 Zr/Ti 비에 따라 결정구조 및 전기적 특성이 크게 변화되며, 조성비와 불순물 첨가에 따른 특성이 변화하므로²⁾ 비휘발성 메모리 소자, 초전형 센서, 탄성 표면파 소자 및 전기 광학적 특성을 이용한 도파관 소자 등으로의 응용 가능성이 활발히 연구되고 있다.

박막의 제조 방법에는 스퍼터링³⁾, ion-beam deposition⁴⁾, CVD⁵⁾, laser ablation⁶⁾ 방법등이 보고되고 있으나, 본 연구에서는 고가의 진공장치를 필요로 하지 않고 주변기기가 저렴한 sol-gel법⁷⁾을 이용하여 박막을 제조하였다. Sol-gel법은 증류와 결

정화 과정을 통해 박막을 형성하는 방법으로 고품질의 박막을 제조할 수 있으며, 모든 출발물질은 용액내에서 분자단위 수준으로 혼합되므로 박막의 높은 균질성을 기대할 수 있다. 이 방법의 가장 큰 잇점은 여러 성분을 갖는 조성을 쉽게 제조할 수 있으며, 코팅된 박막의 조성 및 미세구조의 조절이 매우 용이하다는 것이다. G. Yi등⁷⁾은 ITO 기판위에 우수한 전기 및 광학 특성을 갖는 PZT 박막을 sol-gel법에 의해 제조하였다. 본 연구에서는 비교적 균일한 두께의 박막을 제조하기 위하여 PR coating용 spinner를 이용한 spinning법을 채택하였다. 그러나, spinning 과정에서 pin hole의 발생이라든가 gel 필름의 건조과정에서 유기물이 표면에 고착화되는 등의 문제점이 있기 때문에 보다 고순도 sol의 제조 및 적절한 건조와 소성조건을 결정하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 Pt/SiO₂/Si 기판위에 spinning법으로 다중코팅한 PZT박막을 급속 열처리법으로 짧은 시간에 소성하여 기판과 박막 사이의 상호반응을 최소화하고자 하였으며, 제조된 PZT 박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험

* : 연세대학교 전기공학과

** : 남서울산업대학 전자공학과

*** : 울산전문대학 전자과

접수일자 :1993년 12월 6일

심사완료 :1994년 6월 24일

본 실험에 사용한 PZT stock solution의 제조의 순서는 그림 1과 같다. Acetic acid와 n-propanol을 용매로 하여 Pb acetate, Zr propoxide, Ti isopropoxide를 순차적으로 Zr과 Ti의 양을 변화시키며 용해시킨 후, H₂O로 수화를 하였으며 ethylene glycol을 첨가하여 표면의 균일성 향상 및 수화되는 속도를 감소시켰다. 또한 소성과정에서 발생하는 PbO의 휘발을 보상하기 위하여 10 wt%의 과잉 Pb acetate를 첨가하였다. Start solution은 propanol을 이용하여 0.25 M으로 맞추어 Pt/SiO₂/Si 기판위에 코팅시키고 5000 rpm으로 30초 동안 회전하여 700Å 정도의 박막을 형성시킨 후 hot plate를 이용하여 400°C에서 건조시켜 유기물을 제거하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위하여 위의 공정을 5~8회 반복하여 4000~6000Å의 박막을 성장시켜 건조과정에서 생길 수 있는 pin hole의 발생을 최소화하였다. 이와같이 준비된 박막은 대기압의 산소 분위기 속에서 급속 열처리법으로 열처리하여 소성하였다. 이때 열처리의 온도와 시간을 각각 500~700°C 및 10초~1분으로 변화시켜 열처리 온도와 시간이 PZT박막의 결정구조에 미치는 영

향을 조사하였다. 실험에 사용한 급속 열처리 장치는 상하로 1kW 할로젠-팅스텐 램프 6개를 설치한 것으로 온도는 시편에 열전쌍을 접촉시켜 측정하였다. 이때 승온속도는 120°C/sec로 하였다.

SEM과 XRD를 이용하여 제작된 PZT 박막의 표면 구조 및 결정 구조를 조사하였다. 제작된 박막의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 박막위에 진공중에서 Ag를 증착하였으며, 기판의 Pt와 박막위의 Ag를 각각 하부전극과 상부전극으로 사용하여 박막의 유전율과 hysteresis곡선을 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 해석

PZT 박막의 건조 및 소성온도의 결정을 위하여 0.25M start solution의 DT/TG 분석실험을 하였으며 그 결과는 그림 2와 같다. 75°C와 297°C 부근에서 propanol, acetic acid 및 부산유기물 등의 휘발로 인한 큰 흡열피크가 관찰되었으며 이후는 완만한 발열피크가 관찰되었다. 따라서 약 300°C~450°C 범위에서 -OH, -CH, -CO기 등이 제거되고 약 600°C에서 pyrochlore 상이 perovskite 구조로 전이될 것으로 기대된다. 또한 TG 곡선은 propanol이 휘발하는 75°C 부근에서 급격히 감소하였고 75°C 이상에서는 잔존 유기물들만이 연소되므로 매우 완만히 감소하였다.

일반적으로 벌크형 PZT 세라믹스에서 상경계 조성으로 알려져 있는 53/47(Zr/Ti)조성으로 PZT 박막을 제조한 후 열처리 온도 및 열처리 시간에 따른 XRD 분석 결과를 그림 3과 그림 4에 나타내

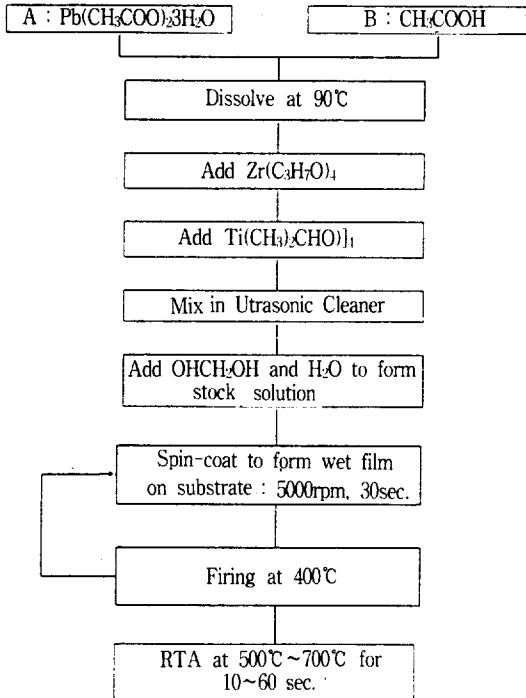


그림 1. Sol-gel법과 RTA에 의한 PZT박막의 제조 공정.

Fig. 1. Fabrication process of PZT thin films by sol-gel processing and RTA.

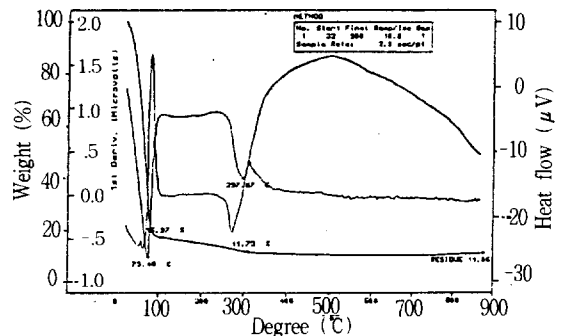


그림 2. PZT 박막의 DT/TG 곡선.

Fig. 2. DT/TG curves of PZT thin film.

었다. 그림 3은 열처리 시간을 20초로 고정시키고 550°C~700°C에서 열처리한 박막들로부터 얻은 결과를 나타낸 것으로 550°C에서 소성한 박막에서는

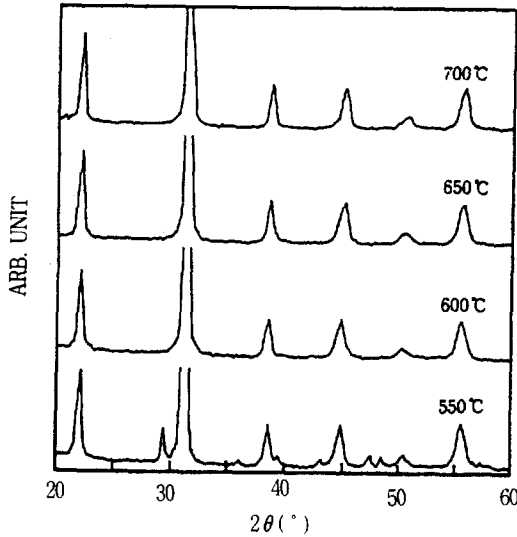


그림 3. 열처리 온도에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양.

Fig. 3. XRD patterns of PZT thin films annealed at different temperature.

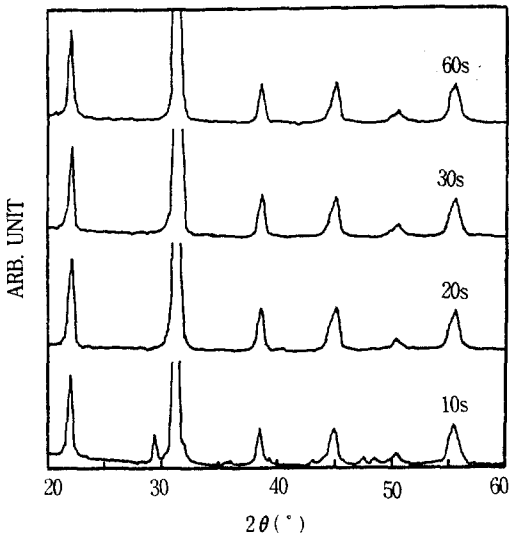


그림 4. 열처리 시간에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양.

Fig. 4. XRD patterns of PZT thin films annealed with different time.

pyrochlore 상이 관찰되었으나 600°C 이상의 온도에서 소성한 박막들은 모두 perovskite 구조를 갖음을 알 수 있었다. 이는 앞서 나타난 DT 분석과도 잘 일치하는 것이다. 그림 4는 열처리 온도를 650°C로 고정시키고 열처리 시간을 변화시켰을 때

의 X선 회절모양으로 10초간 열처리한 박막을 제외하고는 모두 perovskite 구조를 갖고 있음을 보여 주고 있다. 벌크형 53/47(Zr/Ti) PZT 세라믹스는 rhombohedral과 tetragonal 상이 혼재되어 나타나는 것으로 알려져 있으나³⁴⁾ 박막의 경우는 그림 3과 그림 4에 보인 바와 같이 rhombohedral 구조를 갖음을 알 수 있었다.

그림 5는 Zr/Ti 조성비가 다른 박막의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 벌크 PZT 세라믹스에서는 53/47 부근의 조성은 상경계 근처의 조성으로 두가지 상이 서로 혼재되어 나타나는 것이 일반적으로 알려진 특성이나 본 실험에서 제작된 박막의 경우는 Zr의 양이 50% 이상이면 모두 rhombohedral 구조를 나타내었다. 이는 M. Klee등³⁵⁾이 Ti가 많은 쪽으로 상경계가 이동하였다는 보고와 일치하는 결과이다. Ti가 많은 35/65, 20/80 조성은 tetragonal 구조를 갖고 있으며, (100) 방향으로 어느 정도 방향성을 가지고 있는 것은 SiO₂/Si 기판위에 스퍼터링으로 약 1000Å의 Pt막을 형성시킨 후 PZT 박막을 코팅하기 전에 약 750°C에서 후열처

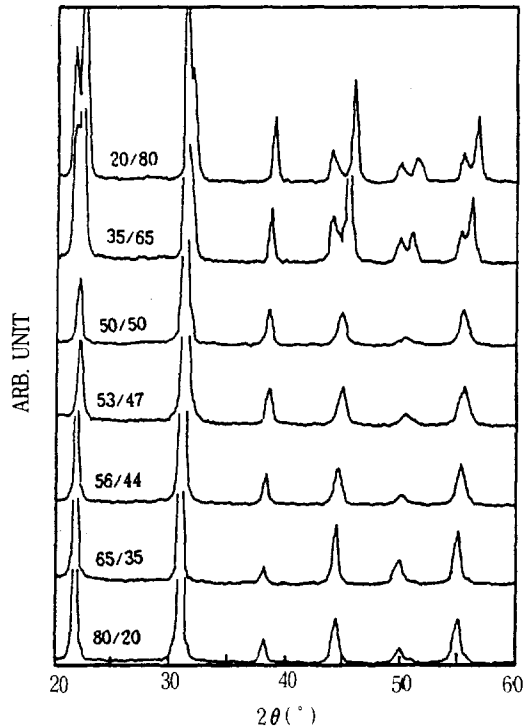


그림 5. Zr/Ti 비에 따른 PZT 박막의 X선 회절 모양.

Fig. 5. XRD patterns of PZT thin films with different Zr/Ti ratio.

리한 영향으로 생각된다. Zr이 많은 65/35, 80/20의 조성에서도 방향성을 보이기는 하지만 전자에 비해서는 약하게 나타났다. 그림 6은 Zr/Ti 조성비에 따른 PZT 박막의 방향성을 조사하기 위하여 벌크 PZT 세라믹스의 주 피크인 (110)에 대한 (100) 피크의 크기를 나타낸 것으로 Zr/Ti의 비가 1에 가까운 영역에서는 주로 rhombohedral 상을 갖으나 약하게 상이 혼재되어 있기 때문에 방향성이 적게 나타난 것으로 생각된다.

사진 1은 53/47 조성의 표면과 단면, 그리고 35/65 조성의 단면을 관찰한 것이다. 사진 1의 (a)는 53/47 조성의 박막 표면을 보여주는 것으로 약 1 μ m 크기의 그레인군이 관찰되었고, (b)는 (a)에 나타난 부분의 일부를 고배율로 확대한 것으로 수십 nm 정도의 그레인들이 균집해 있음을 보이고 있으며 조성에 따라서도 거의 유사한 결과를 나타

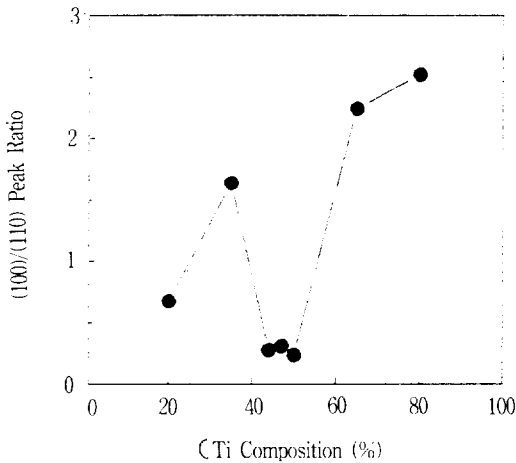


그림 6. Zr/Ti 비에 따른 PZT 박막의 (100)/(110) XRD 피크 비의 변화.

Fig. 6. (100)/(110) XRD peak ratio of thin films with different Zr/Ti ratio.

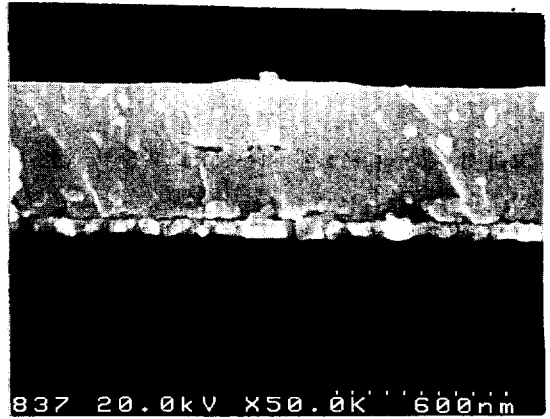
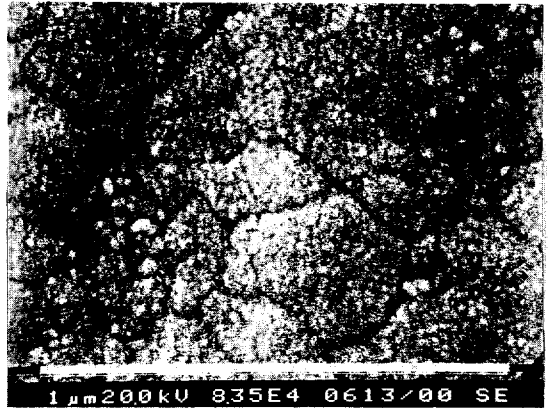
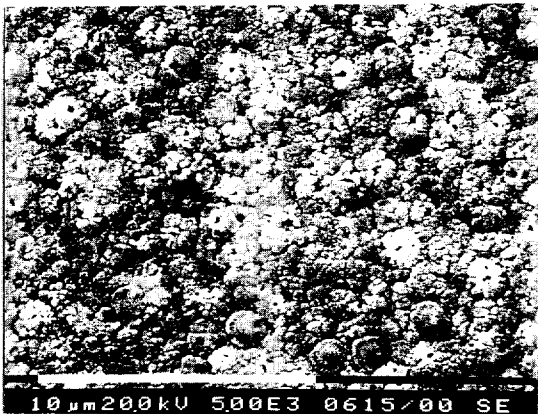


사진 1. PZT 박막의 SEM 사진 : (a) 53/47 조성의 표면, (b) 53/47 조성의 표면(고배율), (c) 53/47 조성의 단면, (d) 35/65 조성의 단면.

Photo. 1. SEM pictures of PZT thin films : (a),(b) surface of 53/47 composition, (c) cross section of 53/47 composition, and (d) cross section of 35/65 composition.

내었다. 따라서 사진 1의 (c)에서는 크랙이 없고 밀도있는 박막이 형성되었음을 보이고 있다. 사진 1의 (d)는 35/65의 조성에서는 박막을 열처리함에 따라 (c)의 결과와는 달리 컬럼형태로 성장했음을 보이고 있으며, 이는 XRD 분석결과에서 (100)면의 상대강도가 벌크 세라믹스에 비해 크게 증가하였으므로 박막이 방향성을 가지고 성장하였다는 사실과 잘 일치하는 것이다.

3.2 유전 특성

PZT 박막의 전기적 특성은 캐패시터 구조로 측정하였으며, 그림 7은 1 kHz에서 측정된 Zr/Ti 조성비에 따른 박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 보여주고 있다. 유전율은 Zr/Ti의 비가 1에 가까운 영역에서 높은 값을 가졌으며, 56/44 조성의 박막에서 최고치인 1294를 얻었다. 그림에 나타난 유전율 변화 곡선은 피크 값이 벌크형 PZT 세라믹스에 비해 Zr이 많이 들어간 영역으로 이동하였으며, 조성에 따른 유전율의 변화도 벌크 PZT 세라믹스에 비해 완만하게 나타났다. 650°C에서 30초 동안 소성한 53/47 조성의 PZT 박막의 온도에 따른 유전율의 변화를 측정된 결과, 이 박막의 큐리점은 약 395°C로 벌크 PZT 세라믹스의 결과와 비슷하였다. 또한 유전손실은 조성에 따라 0.01에서 0.035의 값을 나타내었으며, Zr/Ti의 비가 56/44인 조성에서 0.035로 최고치를 가졌다.

사진 2는 Zr/Ti 조성비가 각각 20/80, 53/47, 80/20인 PZT 박막의 hysteresis 곡선으로 1kHz, $V_{p-p}=40V$ 에서 측정된 것이다. 53/47 박막은 벌크

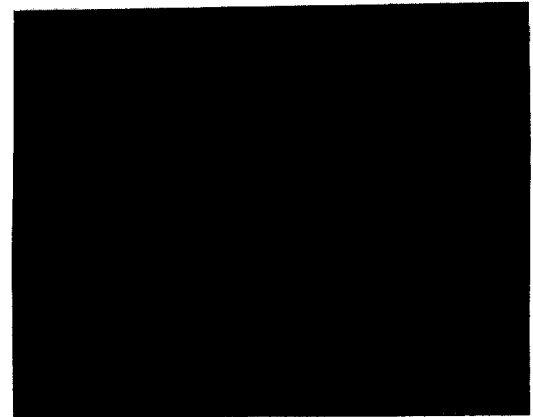


사진 2. PZT박막의 hysteresis 곡선 (X: 5V/div, Y:0.5V/div): (a) 20/80, (b) 53/47, (c) 80/20.

Photo. 2. Hysteresis curves of PZT thin films (X:5V/div, Y:0.5V/div): (a) 20/80, (b) 53/47, (c) 80/20.

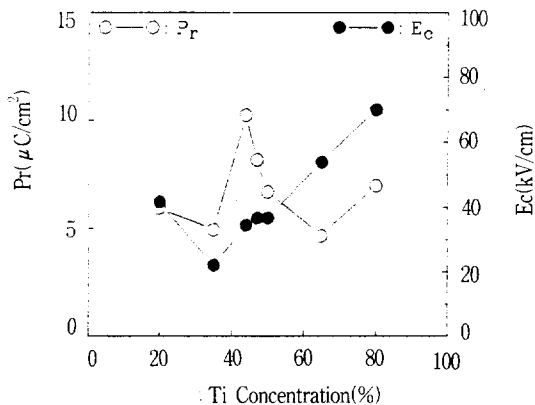


그림 7. Zr/Ti 비에 따른 PZT 박막의 잔류분극 및 항전계의 변화.

Fig. 7. Remnant polarization and coercive field of PZT thin films with different Zr/Ti ratio.

형에 비해 슬림형으로 나타났으며, Zr 및 Ti가 많은 영역에서는 비교적 정방형의 모양을 나타내었

다. 그러나 Ti가 많은 영역의 박막이 Zr이 많은 영역의 박막에 비해 항전계는 훨씬 큼을 알 수 있었다. 이는 Ti의 함량이 많을 수록 그레인 크기가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 8은 Ti 성분비에 따른 박막의 잔류분극과 항전계의 변화를 보여주는 것으로 잔류분극은 56/44의 조성에서 $10.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 최대값을 가졌으며, 항전계는 65/35의 조성에서 $22.06 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 최대값을 나타내었고 Ti가 많은 영역에서는 $50 \text{ kV}/\text{cm}$ 이상의 높은 항전계를 나타내었다. 이 잔류분극과 항전계의 조성에 따른 변화곡선은 K. Sreenivas등¹⁰⁾이 reactive sputtering법으로 증착시킨 32~65%(Ti)의 박막들로부터 얻은 잔류분극 곡선 및 항전계 곡선과 그 결함이 잘 일치하고 있다.

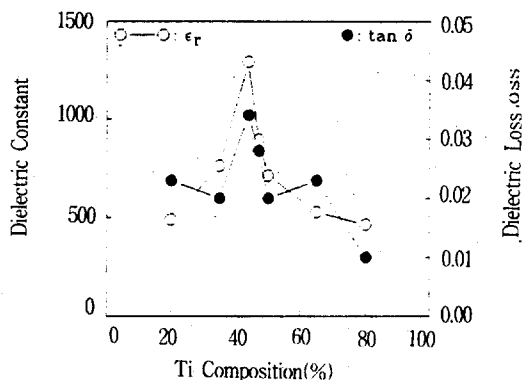


그림 8. Zr/Ti 비에 따른 PZT 박막의 유전율 및 유전손실의 변화.

Fig. 8. Dielectric constants and dielectric losses of PZT thin films with different Zr/Ti ratio.

4. 결 론

Sol-gel 법으로 제조한 용액을 spinning법으로 다중 코팅한 비정질 PZT 박막을 급속 열처리법으로 소성하여 PZT 강유전체 박막을 제작하였다. 연구 결과, 600°C 이상의 열처리 온도에서 20초 이상 소성하면 perovskite구조를 갖는 박막으로 결정화시킬 수 있었다. X선 회절 실험 결과, 제작된 PZT 박막은 벌크 세라믹스의 경우와는 달리 Zr/Ti의 조성비가 53/47에서 상경계의 특성을 나타내지 않았다. SEM 분석 결과, 박막의 미세구조는 작은 그레인들이 모여 그레인군을 형성하고 있으며 Zr 또는 Ti가 많은 영역에서는 박막이 컬럼형태로 성장하였음을 알 수 있었다. 제작된 박막의 유전율은

조성에 따라 약 450~1300 정도였으며, 유전손실은 0.01~0.035의 범위였고, 53/47 조성의 박막의 큐리온도는 395°C 로 벌크형 PZT 세라믹스의 큐리온도와 유사하였다. Hysteresis 곡선으로부터 얻은 잔류분극은 Zr이 많은 56/44 조성의 박막에서 최고값인 $10.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계는 Zr이 많은 65/35 조성의 박막에서 최소값인 $20.06 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었으며 Ti의 증가에 따라 급격히 증가하였다. 이는 벌크 세라믹스에 비해 잔류분극은 감소하였고, 항전계는 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1]. Sandwip K. Dey, "Integrated Pb-perovskite Dielectrics for Science and Technology", *Ferroelectrics*, vol. 135, pp. 117-130, 1993.
- [2]. O. Kersten and Gunther Schmidt, "Dielectric dispersion in PZT ceramics", *Ferroelectrics*, vol. 67, pp. 191-197, 1986.
- [3]. E. Cattani and Bernard Agius, "Compositional and microstructural characterization of RF magnetron sputtered lead zirconate titanate thin films", *Ferroelectrics*, vol. 128, pp. 25-30, 1992.
- [4]. R.N. Castellano and L.G. Feinstein, "Ion-beam deposition of thin films of ferroelectric lead zirconate titanate(PZT)", *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 6, pp. 4406-4411, 1979.
- [5]. M. Okada, et al., "Metalorganic chemical vapor deposition of c-axis oriented PZT thin films", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 4, pp. 718-722, 1990.
- [6]. D. Roy, et al., "Process-property correlation studies in pulsed eximer laser ablated PZT thin films", *Ceramic Transaction*, vol. 25, pp. 121-128, 1992.
- [7]. G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol-gel processing : Electrical, Optical and Electro-optic properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2717-2724, 1988.
- [8]. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, pp. 135-137, 1971.
- [9]. M. Jaffe, R. Eusemann, R. Waser, and W. Brand, "Processing and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.2-0.75$) films :

Comparison of metallo-organic deposition and sol-gel processes", J. Appl. Phys., Vol. 72(4), pp. 1566-1576, 1992.

[10]. K. Sreenivas, M. Sayer, C. K. Jen and K.

Yamanaka, "Bulk and surface acoustic wave transduction in sputtered lead zirconate titanate thin films", 1988 IEEE Ultrasonic Symposium, pp. 291-295 (1988).

저자소개

박창엽

1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 연세대 공대 전기공학과 교수.



김준한

1965년 8월 24일생. 1989년 연세대 전기공학과 졸업. 1991년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 연세대 대학원 전기공학과 박사과정.



최형욱

1964년 7월 22일생. 1987년 연세대 전기공학과 졸업. 1989년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사과정.



백동수

1964년 12월 13일생. 1987년 연세대 전기공학과 졸업. 1989년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사).



김규수

1949년 6월 15일생. 1976년 연세대 이공대 전기공학과 졸업. 1982년 영남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사과정, 울산전문대학 전자과 부교수.



신현용

1952년 6월 10일생. 1979년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 Louisiana 주립대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1987년-88년 Florida주립대학교 전기공학과 Post-Doc. 1988년-93년 Florida주립대학교 전기공학과 조교수. 1993년-94 연세대학교 산업기술연구소 객원연구원. 현재 남서울산업대학교 전자공학과 조교수.

