

단성분계 박막의 적층을 통한 PZT제조와 PbO층의 영향

강병선, 이원규*
 강원대학교 화학공학과
 (wglee@kangwon.ac.kr*)

PZT thin film prepared by multilayer stack of primitive oxides and effect of PbO layer

Byung Sun Kang, Won Gyu Lee*
 Dept. of Chem. Eng., Kangwon National University
 (wglee@kangwon.ac.kr*)

서론

전자 및 전기 광학적 응용분야에서 소형화, 고속화, 고성능화 추세에 따라 이에 대응하고자 재료들도 소형화, 고집적화, 고속화, 다기능화 및 고성능화의 필요성이 대두되어 왔고 강유전체 박막도 독특한 성질과 그에 따른 다양한 활용분야의 다양성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 현재 강유전체박막의 연구의 주류는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫째로는 새로운 박막의 형성으로 분극 반전에 따른 막의 피로도의 특성개선을 위한 새로운 조성의 박막물질을 개발하는 것, 둘째로는 균일한 두께의 박막을 형성하기 위한 시도를 들 수 있다. 그러나 상대적으로 다성분계가 특징인 강유전체 박막의 연구에서 재현성 있는 조성을 확보하기 위한 연구는 찾기 어려운 실정이다. 강유전체 박막의 경우 약간의 조성 변화에 따라서 유전율 특성 변화가 심하게 일어나 소자의 적용성을 떨어뜨리는 매우 중요한 공정의 문제점으로 부각되고 있다[4]. 또한 균일한 조성의 성막이 기관전체에 이루어지게 하는 노력이 상대적으로 취약한 실정으로 하층의 구조와 형태에 따라 부분적 조성의 불 균일화가 일어날 수 있다[5].

본 연구에서는 RTMOCVD를 이용하여 복잡한 다성분계 산화막인 강 유전체를 제조함에 있어 기존의 복합 산화막 방식이 아닌 단성분계 산화막을 적층하여 다성분계 적층형 구조를 갖는 강유전체 박막을 제조한다. 단성분계의 두께를 조절하여 조성비를 조절하여, 기존에 문제시 되었던 조성 조절의 산화막의 문제점과 재현성을 해결할 수 있는 새로운 공정방법을 나타낼 것이다. 또한 공정상의 PbO의 역할을 알아보고 적층형 다층박막에서의 영향성을 보여 줄 것이다.

본론

1. 실험방법

적층형 구조로 된 PZT 박막을 증착하기 위해서 사용된 전구체 물질은 tetraethyl lead (TEL, UP chemical, 5N), zirconium tetra-tert-butoxide(ZTB, UP chemical, 4N) 그리고 titanium tetra-iso-propoxide(TTIP, UP chemical, 5N)을 사용 하였으며, 각 전구체를 기화시키기 위해

서 버블러를 사용하였다.

각 전구체를 적층시키기 위해서 RTMOCVD장치를 사용하였다. 이 장치는 크게 Source 증발장치 및 운반가스 시스템을 포함하는 유입부분, 반응관, 부산물을 처리하는 진공 장치 부분으로 나눌 수 있다. 장치 개략도는 Fig.1에 나타내었다.

Fig .2는 적층형 구조를 갖는 박막제조의 기본 개념을 나타낸 것으로 각 층의 두께를 조절하여 각 성분의 조성비를 조절의 하며, 적절한 열처리 온도를 통해서 단일상의 물질로의 전환을 보여주고 있다. 기판은 Si에 코팅된 Pt기판을 사용하였으며, 급속 열처리장치(RTA)을 사용하여 실시하였다.

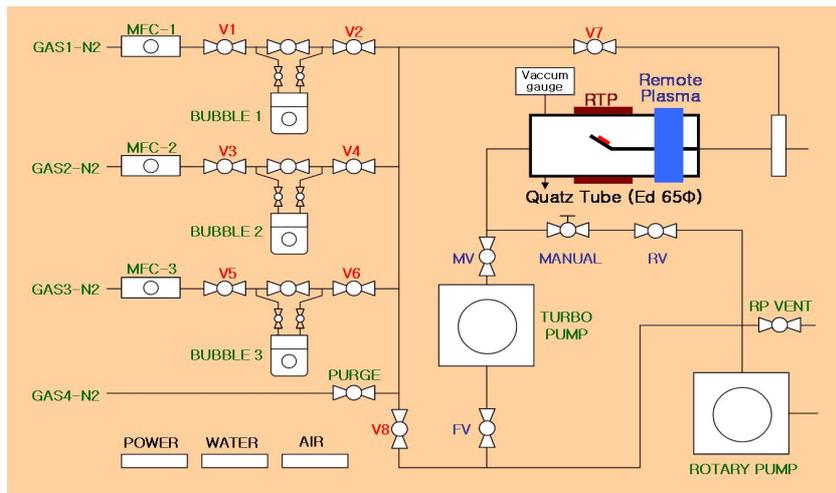


Fig.1 Schematic diagram of the RTMOCVD apparatus.



Fig.2 Schematic diagram of PZT thin film preparation.

2. 결과 및 토론

Fig.3은 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PbO}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PbO}/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PbO}$ 구조를 Si기판위에 적층시킨 PZT 박막의 TEM사진으로 산소 분위기에서 650°C 로 1시간 동안 열처리 했을 때의 단면을 나타낸 것이다. (a)는 열처리를 하지 않은 것으로 6층의 구조로 보이는데 이는 3층의 Pb가 각 층에서 조금씩 상쇄되고 확산이 이루어져 각 층으로 이동한 것으로 보인다. Pb의

상형성 온도가 380°C로 알려져 있다. 그리하여 각 층으로 조금씩 확산 된 것으로 보인다. (b)의 경우에는 650°C에서 1시간 정도 열처리 한 것으로 가장 아래층의 TiO_2 와 ZrO_2 을 제외한 Pb가 존재하는 다른 층들은 상쇄되어 단일상으로 된 것을 관찰할 수 있었다. 아래층의 TiO_2 와 ZrO_2 의 경우에는 결정화 온도가 850°C 이상이 되어야 하기 때문에 서로 확산이 일어나지 않고 각 성분이 결정화 된 것으로 보여진다. 이는 열처리를 통해서 적층형 구조가 단일상의 구조로 되어 PZT박막이 성공적으로 제조될 수 있다는 가능성을 보여 주고 있다.

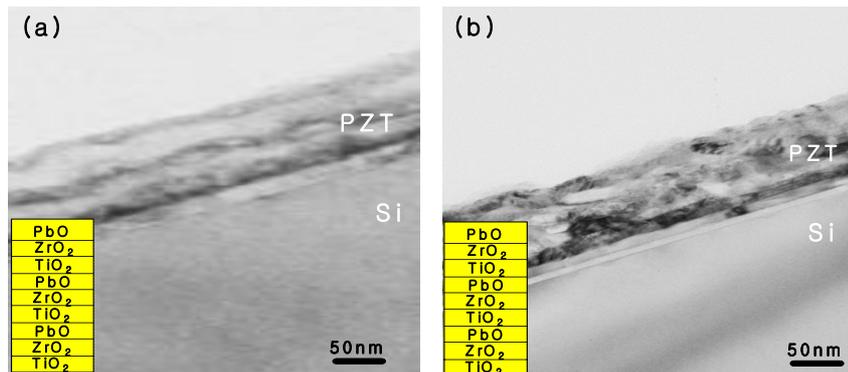


Fig.3 TEM image of multilayer thin film(PZT) annealed at 650°C under O_2 ambient.
(a) as-deposited (b) 60min.

Fig.4는 Pt(111) 기판을 사용하여 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=0.94$ 이고, $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})=0.4$ 의 조성을 갖는 PZT박막을 각 산화막의 두께를 40nm로 7층의 $\text{ZrO}_2/\text{PbO}/\text{TiO}_2/\text{PbO}/\text{ZrO}_2/\text{PbO}/\text{TiO}_2$ 구조로 제작하여 산소 분위기에서 30분 동안 열처리 하였을때의 온도에 따른 결정성을 XRD를 통해서 알아보았다. 그 결과 (100), (110) 우선 배향성을 가지는 PZT박막을 관찰 할 수 있었다.

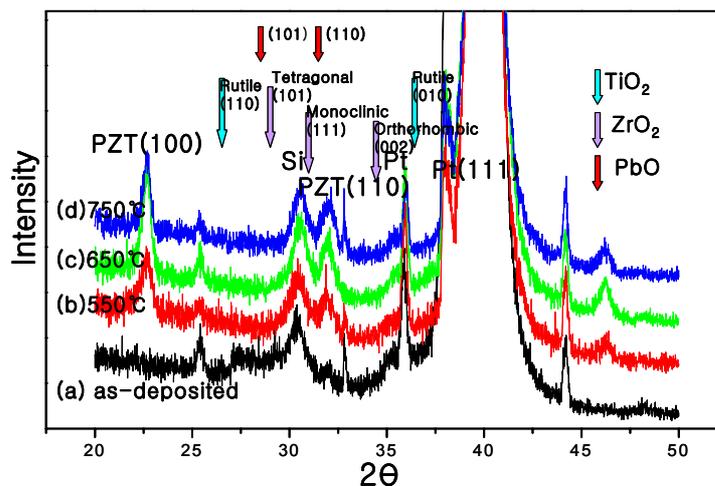


Fig.4 X-ray diffraction patterns of a multilayer thin film(PZT) annealed at various temperature under ambient O_2 for 30min.

Fig.5는 $Pb(Zr+Ti)=1.1$, $Zr/(Zr+Ti)=0.4$ 의 조성을 갖고, 산소 분위기에서 $750^{\circ}C$ 로 열처리한 PZT 박막을 RT66A를 이용하여 P-E hysteresis loop를 측정한 것으로 인가 전압이 15V와 18V일때 두께가 300nm인 PZT 박막의 전기적인 특성은 인가 전압이 18V일때 유전상수는 475, 항전력이 $320kV/cm$ 이며 잔류분극(P_r)은 $11 \mu C/cm^2$ 을 나타낸다.

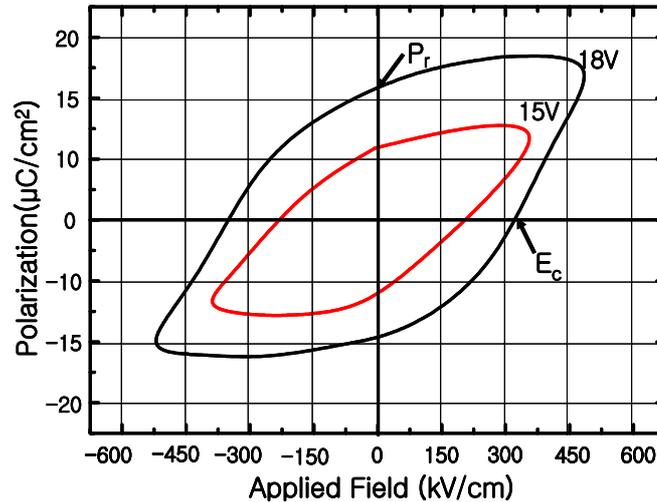


Fig.5 P-E hysteresis of annealed PZT with 300nm from multilayer at various applied field. Annealing was performed at $750^{\circ}C$ under O_2 ambient for 1hr.

결론

본 연구는 RTMOCVD 방법을 이용하여 단성분계 산화박막(ZrO_2 , TiO_2 , PbO)을 적층시켜 적층형 다층박막(PZT)을 제조 하였으며, 적절한 열처리를 통해서 단일상의 PZT를 형성 할 수 있었다. 이는 적층형 구조로 제조된 PZT박막의 특성을 기존의 복합 산화물 방식으로 제조된 PZT박막과의 연구 결과를 비교한 결과 비슷한 경향을 나타내고 있으므로, MOCVD공정이 가지고 있는 재현성과 조성 조절성의 단점을 보완 할 수 있는 공정이 될 것이며, 공정상에 있어서 여러 가지 방해기구를 제어하는데 도움이 될 것이다. 또한 본 실험의 적층형 구조에서 glue layer의 역할을 하는 PbO 는 물질간의 확산에 있어서 커다란 이점을 주는 것을 볼 수 있었다.

참고문헌

- 1) M. Okuyama, Y. Matsui, H. Hakano, T. Nakagawa, and Y. Hamakana, Jpn. J. Applied physics, 18, 1663(1979)
- 2) D. W. Bondurant, Ferroelectrics, 112, 273(1990)
- 3) D. L. Polla and P. Schiller, Integr. Ferroelectrics, 7, 359(1995)
- 4) B. Jaffe, R. S. Roth, Applied Physics, 25, 809(1954)
- 5) W. G. Lee, S. I. Woo, Thin Solid Films, 237, 105(1994)