

Pt와 LaNiO₃ 전극에 대한 PZT(53/47) sol-gel막의 전기적 특성

서병준, 여기호, 류지구, 김강언, 정수태
부경대학교 전자공학과

Electrical properties of PZT films on Pt and LaNiO₃ electrode by using sol-gel method

Byung-Jun Seo, Ki-Ho Yeo, Ji-Goo Ryu, Kang-Eon Kim, Su-Tae Chung
Bukyong National Univ.

Abstract

The ferroelectric properties of PZT(53/47) thin film was investigated by methoxy ethanol solution based on sol-gel method. The thickness of each layer by spincoating 0.25M sol at one time was 0.1 μ m and crack-free film was formed. LaNiO₃/Si(100) electrode and Pt/Ti/SiO₂/Si(100) electrode was coated by PZT sol at several times. PZT orientation was confirmed as a method of XRD and coercive field(E_c), as well as remnant polarization(P_r) was investigated from hysteresis curve. As a result of XRD analysis, we can know that the orientation of on PZT/LNO/Si(100) is better than on Pt/Ti/SiO₂/Si(100). The remnant polarization(P_r) in LNO electrode was 87.5 μ C/cm² and 39.8 μ C/cm² in Pt. From this figures, it is investigated that the P_r in LNO electrode was better than in Pt.

Key Words : PZT thin film, LaNiO₃

1. 서론

최근에 압전, 초전, 비휘발성 메모리 디바이스, MEMS 디바이스의 응용을 위한 강유전체 박막의 연구가 증가하고 있다. 강유전체 재료 중에 PZT는 다른 재료에 비해 낮은 제조온도와 높은 잔류 분극을 가지는 장점이 있다[1-4]. 그 중 sol-gel법은 공정이 비교적 간단하고 조성의 조절이 쉬우며, 1 μ m이상의 PZT 막을 이용할 MEMS 소자를 제작하는데 있어서 상대적으로 열처리 공정온도가 낮다는 장점을 가지고 있으며, 여러 번의 증착을 통해 일반적인 물리적 박막 증착 공정에 비해 보다 두꺼운 막의 증착이 가능한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 Pt전극과 LaNiO₃(LNO)전극에 PZT를 코팅하여 전극에 따른 전기적 특성에 대하여 연구하였다. LNO는 강유전체 메모리의 응용을 위한 전도층으로 몇 년 전부터 많은 주목을 받고 있다. LNO의 저항은 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO), YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO), SrRuO₃와 비교될 정도로 낮은 값(상온에서 ~225 μ Ωcm)을 가진다[5-6]. 그러므로 강유전체 제작에 있어서 LNO전극이 각광을

받고 있다. 또 Pt전극은 금속으로 PZT와는 다른 구조를 가지고 있다. 하지만 LNO산화물 전극은 PZT와 같은 perovskite구조를 가지고 있어서 LNO의 배향성에 따라 PZT도 같은 방향의 배향성을 가질 것으로 생각된다. 따라서 배향성이 우수한 LNO전극에서 PZT의 이력곡선이 Pt전극에서의 PZT의 이력곡선보다 우수할 것이라는 추측이 가능하다.

2. 실험

본 연구에서 LaNiO₃(LNO)전극은 MOD방법으로 제작하였고, Pt전극은 sputtering 방법에 의하여 증착하였다.

LaNiO₃(LNO)합성을 위해 출발 물질은 La(NO₃)₃ (99.99%, Aldrich Chemical)와 Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O (98%, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 용매는 acetic acid (99.7%, Junsei Chemical)와 증류수(H₂O)를 사용하였다. 먼저 Nickel acetate (Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O)를 acetic acid 용매로 사용하여 실온에서 녹인 후 등몰(mol)의 Lanthanum

nitrate를 서서히 투여하였다. 이러한 불투명한 용액에 H₂O를 첨가하여 0.1M의 투명하고 Green 색을 띤 용액을 만들었다. 합성된 LNO 0.1M용액을 4000rpm, 30초 동안 spin coating 한 후 400℃에서 300초 동안 열분해 시키고 최종온도에서 180초 동안 열처리하였다. 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing)방법을 적용하였다. 중간열처리를 4회 반복하였고, 완성된 LNO전극의 저항은 $11.7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 이다.

PZT solution 제작을 위해 Lead acetate trihydrate, (CH₃CO₂)₂Pb · 3H₂O(99.9%, Aldrich,

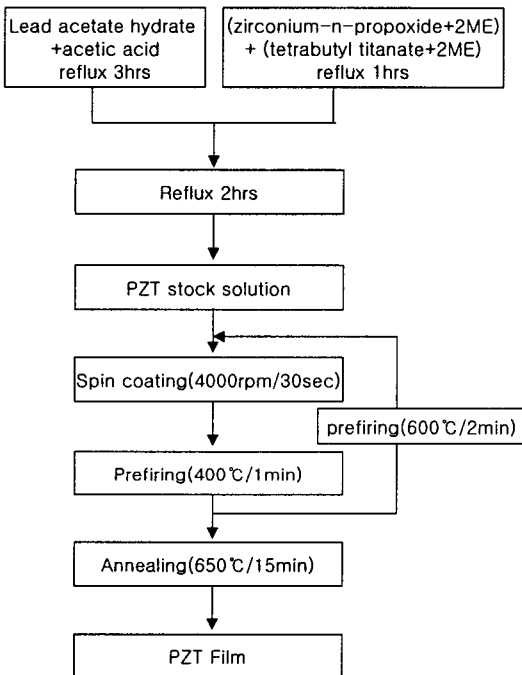


그림 1. PZT sol-gel과 film제작 공정.

USA)와 acetic acid를 혼합한 후 3시간 동안 reflux 시킨 후 물을 제거하고 zirconium propoxide, Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄(70wt% Solution in 1-propanol; Aldrich, USA)와 titanium isopropoxide Ti[OCH(CH₃)₂]₄(>97% Ticontent; Aldrich, USA)를 질소 분위기에서 2-methoxy ethanol과 혼합하여 1시간 동안 reflux한다. reflux한 두 물질을 다시 혼합하여 2시간 동안 reflux하여 PZT 용액을 만든다.

제작한 solution을 이용하여 Si/SiO₂/Ti/Pt 기판과 Si/LNO 기판 위에 spin coating 및 중간 열처리를 통해 PZT(53/47)막을 제작하였으며, 층간 중간 열처리 과정을 거쳐 650℃에서 15분간 최종 열

처리를 하였다. 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였다. PZT(53/47)막 증착을 위한 공정도를 그림 1에 나타내었으며 이러한 공정을 통해 균열이 없는 PZT막을 증착하여 막의 전기적 특성을 분석하였다.

XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)를 이용하여 상 분석을 행하였고, RT-66A standardized ferroelectric test system(Radiant technologies)을 이용해 이력곡선 측정을 했으며, LCZ meter (HP4192A)를 통해 유전율 값을 측정했다.

3. 결과 및 고찰

Sol-gel법에 의한 PZT(52/48)막의 증착 시 여러 번의 열처리로 인한 Pb 손실을 막기 위해 과잉의 Pb(10%)를 첨가한 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판과 LNO/Si기판 위에 증착하였다.

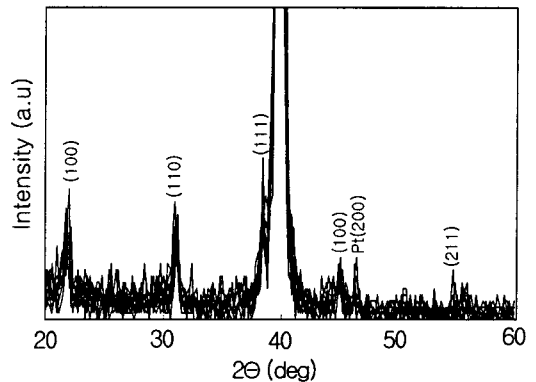


그림 2 PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si의 XRD.

그림 2는 PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si의 XRD를 보여주고 있다. 그림 2를 보면 (111) 우선 배향성을 보이는데, 이는 하부기판으로 사용된 Pt층의 (111) 배향성 및 중간화합물로 생성된 Pt₃ 및 Pt₅₋₇가 PZT(111) 배향성을 증진시키기 때문인 것으로 보고되었다[7].

그림 3(PZT/LNO/Si)에서 (100) 우선 배향성을 가짐을 보이는데, 이는 하부전극으로 사용된 LNO층의 (100) 배향성 때문인 것으로 생각된다.

그림 4에서는 (PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si)의 이력곡선을 보여주고 있다. 그림 4에서 잔류분극 및 항전계는 각각 $39.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $57\text{kV}/\text{cm}$ 이다.

그림 5에서는 PZT/LNO/Si의 이력곡선을 보여주고 있다. 그림 4에서 잔류분극 및 항전계는 각각 $87.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $83\text{kV}/\text{cm}$ 이다.

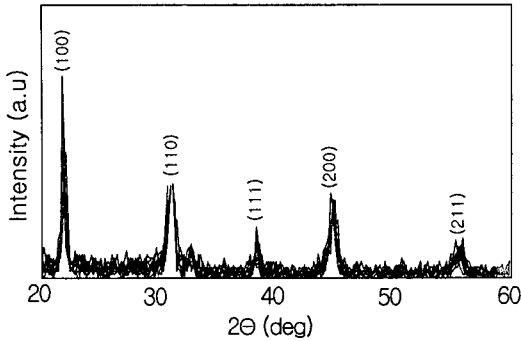


그림 3. PZT/LNO/Si의 XRD.

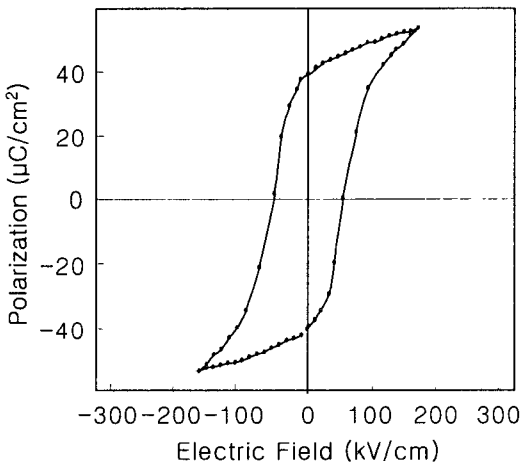


그림 4. PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si의 이력곡선.

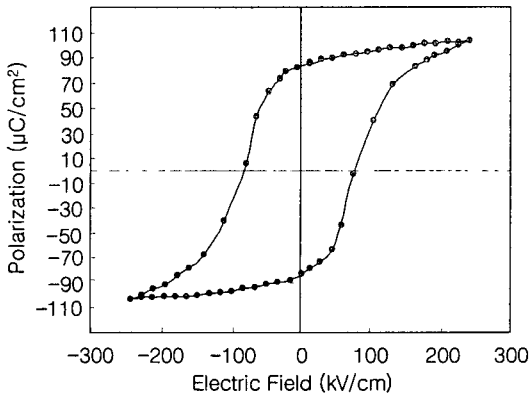


그림 5. PZT/LNO/Si의 이력곡선.

그림으로부터 LNO전극을 사용한 PZT의 이력곡선이 Pt 전극을 사용한 이력곡선보다 우수함을 확인할 수 있었다. 박막의 경우 분극처리를 하지 않는 대신에 배향성이 분극처리를 대신한다. 그렇

기 때문에 배향성이 우수한 LNO전극에 PZT막을 코팅한 시료의 이력곡선이 Pt전극에 코팅한 PZT막보다 이력곡선이 우수한 것으로 분석된다.

막의 두께가 0.8 μ m일 때 PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si의 유전율은 1000정도이고, PZT/LNO/Si의 유전율은 900정도이다. 유전율 값이 적을수록 배향성이 좋기 때문에 LNO전극을 사용할 때 배향성이 좋음을 알 수 있다.

4. 결론

Pt전극과 LaNiO₃(LNO)전극에 2-ME용매를 이용하여 제작한 PZT solution을 코팅하여 전극에 따른 전기적 특성에 대하여 알아보았다. XRD분석을 통해 LNO전극을 사용한 PZT막이 Pt전극을 사용한 PZT막보다 배향성이 우수 하였고, 이로 인하여 LNO전극(잔류분극 : 87.5 μ C/cm² 항전계 : 83kV/cm)을 사용한 PZT막이 Pt(잔류분극 : 39.8 μ C/cm² 항전계 : 57kV/cm)전극보다 이력곡선이 우수한 값을 가졌다. 유전율도 Pt전극에서는 1000정도이고, LNO전극에서는 900정도의 값을 가졌다.

참고 문헌

- [1] C.A Paz de Araudjo, J. D Cuchiario, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, Nature, Vol. 374 p. 627, 1995.
- [2] J. Chen, M. P. Harmer and D. M. Smyth, J. Appl. Phys. Vol. 76 p.5394, 1994.
- [3] W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby and G. E. Pike, Appl. Phys. Lett. Vol. 65 p. 1018, 1994.
- [4] H. J. Jang and K. H. Yoon, Appl. Phys. Lett. Vol. 75 p. 130, 1999.
- [5] A. Eold, B. POST and E. Bank, J. Am. Chem. Soc. Vol. 20 p.4911, 1957.
- [6] K. P. Rajeev, G. V. Shivashankar and A. K. Raych-audhuri, Solid State Commun. Vol. 99, p. 591, 1991.
- [7] S. Y. Chen and I. w Chen. "Temperature time Texture Transition of Pb(Zr1-x Tix)O₃ Thin Films : 1. Role of Pb-rich Intermediate Phases," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, p.2332, 1994.