

Sol-Gel 법에 의한 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 제조 및 유전 특성

장장호*, 박인길*, 류기원**, 이성갑***, 이영희*
*광운대학교 전자재료공학과, **여주전문대학 전자과
***서남대학교 전자공학과

Preparation and Dielectric Properties of the Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film
by Sol-Gel Method.

Chung Jang-Ho*, Park In-Gil*, Ryu Ki-Won**, Lee Sung-Gap***, Lee Young-Hie*

*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ.

**Dept. of Electronic Eng. Yeo Joo Technical College

***Dept. of Electronic Eng. Seo Nam Univ.

ABSTRACT

In this study, Pb(Zr_x Ti_{1-x})O₃ (x = 0.65, 0.52, 0.35) thin films were fabricated by Sol-Gel method. A stock solution with excess Pb 10[mol.%] of Pb(Zr_x Ti_{1-x})O₃ was made and spin-coated on the Pt/SiO₂/Si substrate at 4000[rpm] for 30[sec.]. Coated specimens were dried on the hot-plate at 400[°C] for 10[min.]. Sintering temperature and time were 500-800[°C] and 1-60[min.].

To investigate crystallization condition, PZT thin films were analyzed with sintering temperature, time and composition by the XRD. The microstructure of thin films were investigated by SEM.

The ferroelectric perovskite phases precipitated under the sintering of 700[°C] for 1 hour.

In the PZT(52/48) composition, dielectric constant and dielectric loss were 2133, 2.2[%] at room temperature, respectively.

1. 서 론

최근 전자소자에 대한 경박단소화의 추세에 따라 세라믹 부품에 대해서도 박막화가 강하게 요구되고 있으며, 반도체 분야의 경우 회로의 집적도가 증가함에 따라 절연 및 유전 박막기술 분야에 PZT, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 고 유전 재료의 박막화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 PZT계 세라믹스는 일반적인 유전성질 외에 압전성, 초전성, 강유전성을 가지고 있어 박막화에 따른 압전 트랜스듀서, 광 셔터 및 각종 센서로의 응용이 기대되고 있는 재료이다."

세라믹스 박막의 제조방법으로는 CVD, Sputtering, 진공 증착(Evaporation), 이온 빔 증착 (Ion Beam Deposition), Sol-Gel법 등이 있으며, 그중 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 단순성 등에서 여타의 박막 제조공정에 비해 유리하다."

본 연구에서는 Sol-Gel 법을 이용하여 Zr/Ti비율 변화를 시켜 Pb가 10[mol.%] 과잉 첨가된 Pb(Zr,Ti)O₃의 stock solution 을 제조하였으며, 제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 spin coating하여 박막을 제작하였다. 제작된 시편은 소결 온도, 시간 및 조성에 따라 XRD 분석을 하였으며, 주사 전자 현미경

을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 상부 전극(Au)을 설치하여 PZT박막 캐패시터를 제작한 후, 유전 특성을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate tri hydrate[Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O], Zirconium n-propoxide[Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium isopropoxide [Ti(OCHCH₂CH₃)₃]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125[°C]인 2-methoxyethanol(2MOE)[CH₃OCH₂CH₂OH]를 사용하였다. 먼저 시료를 Pb(Zr_x Ti_{1-x})O₃ (x = 0.65, 0.52, 0.35) 조성식에 따라 평량한 후, 제조공정에 따라 박막을 제작하였다.

제작된 박막은 직경 250[μm]의 마스크로 금(Au)전극을 진공증착(thermal evaporation)하여 상부전극을 부착한 후, 제반 특성을 측정하였다.

2-2. 측정

박막의 제조조건 및 특성 변화를 조사하기 위해 Pb(Zr, Ti)O₃ Sol을 DTA/TGA(STA1500, Stanton) 등의 열분석 실험을 하였다.

SEM(535M, Philips), XRD(X-ray generator, D/MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막의 소결온도에 따른 결정학적 특성 및 미세구조를 관찰하였다.

소결온도, 주파수 및 온도 변화에 따른 유전상수는 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 이용하여 박막의 정전용량을 측정한 후, IRE규정³⁾에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1, 2, 3은 소결시간을 1시간으로 고정하고 소결 온도를 500-800[°C]로 변화시킨 PZT (65/35), PZT (52/48), PZT (35/65)박막의 X-선 회절모양이다.

그림 1의 PZT (65/35)박막의 경우, 500-700[°C]까지는 이차상의 형성은 보이지 않고, 회절각이 좁아지므로 이 온도범위에서 페로브스카이트 결정구조가 성장한다고 생각된다.

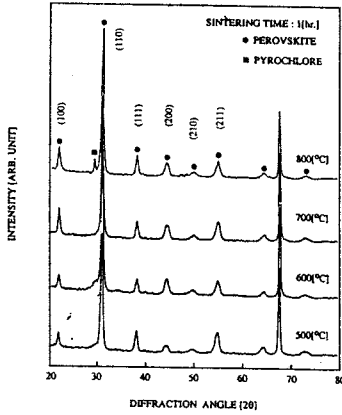


그림 1. 소결온도에 따른 PZT (65/35)박막의 X-선 회절모양

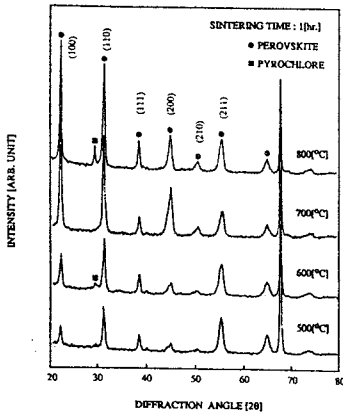


그림 2. 소결온도에 따른 PZT (52/48)박막의 X-선 회절모양

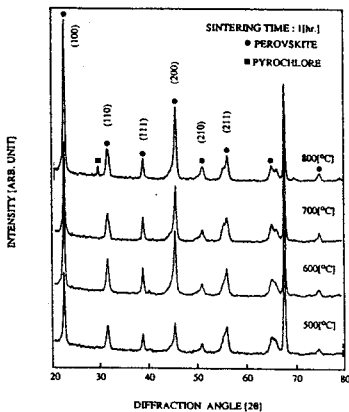


그림 3. 소결온도에 따른 PZT (35/65)박막의 X-선 회절모양

800[°C]로 소결한 경우 Pb취발에 기인한 산소결핍으로 이차상이 형성된 것으로 생각된다.

그림 2의 PZT(52/48) 박막의 경우 PZT(65/35) 박막의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으며, 600[°C]에서도 이차상이 관찰되었다.

그림 3의 PZT (35/65)박막의 경우 56° 와 65° 부근에서의 피크분리는 이조성이 정상정계상의 결정구조를 이루기 때문인 것으로 생각된다.

사진 1-3은 500~800[°C]에서 1시간 소결한 박막의 미세구조이다.

사진 1의 PZT (65/35)박막의 경우 소결온도가 증가함에 따라 검은 부분의 페로브스카이트상의 round sphere (rosette) 구조가 성장하고 흰 부분의 이차상이 감소하는 경향을 나타내었으며, 700[°C]에서 소결한 박막의 경우 이차상이 없는 직경 3[μm]정도의 rosette구조가 관찰되었다. 800[°C]에서 소결한 경우 과잉반응에 기인하여 막의 표면이 불균일해졌다.

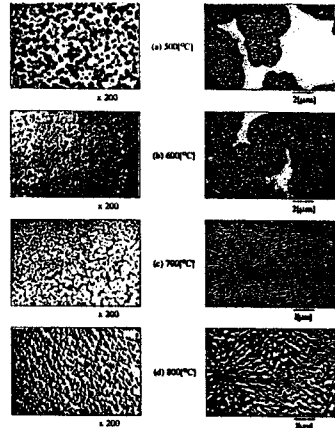


사진 1. 소결온도에 따른 PZT(65/35)박막의 미세구조

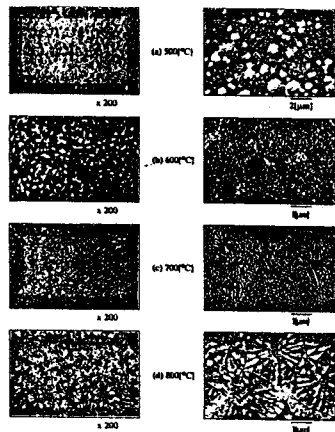


사진 2. 소결온도에 따른 PZT(52/48)박막의 미세구조

사진 2의 PZT (52/48)박막의 경우 소결온도가 증가함에 따라 PZT (65/35)박막의 경우와 같은 경향을 나타내고 있으며, rosette 구조의 크기가 직경 2[μm] 정도로 작아졌다.

사진 3의 PZT(35/65)박막의 경우 페로브스카이트상의 rosette 구조는 관찰되지 않았으며, 소결온도가 증가함에 따라 수 [nm] 정도의 그래인의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

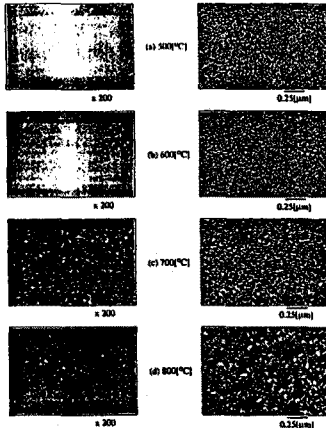


사진 3. 소결온도에 따른 PZT(35/65)박막의 미세구조

그림 4는 소결온도에 따른 박막의 유전특성을 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700 [°C] 에서 1시간 소결한 경우로 확인되었으며, 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2 [%]로 양호한 특성을 나타내었다.

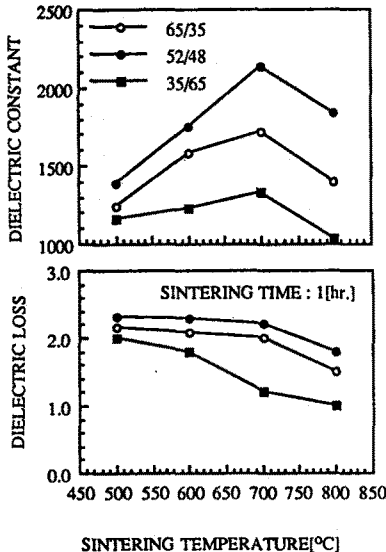


그림 4. 소결온도에 따른 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막의 유전특성

4. 결 론

본 연구에서는 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x = 0.65, 0.52, 0.35) 박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적 및 유전 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4000 [rpm]에서 30초간 6회 코팅한 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 두께는 4800[Å] 정도였다.

2. 700[°C], 1시간 소결한 경우 PZT(65/35), PZT(52/48) 박막의 결정상은 round sphere(rosette)구조의 페로브스카이트상으로 관찰되었으며, PZT(65/35) 박막의 경우 수 nm 크기의 결정립이 확인되었다.

3. 700[°C]에서 1시간 소결한 PZT(52/48) 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]로 양호한 유전 특성을 나타내었다.

본 연구는 1993년도 한국과학재단의 특정기초 연구과제 지원비에 의해 연구된 결과의 일부임.
 과제번호 : 39 - 0300 - 06 - 01 - 3

참고 문헌

1. "Thin / Thick Film 기술의 현황과 전망에 관한 조사사업" 한국과학기술연구원, 1991
2. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw- Hill, 1970
3. "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol.46, pp.764 ~ 778, 1958
4. Charles.D.E.Lakeman, "Factor Affecting the Sol-Gel Processing of PZT Thin Layer", CT, Vol. 25, p. 413, 1992