

Sol-Gel법에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조 및 유전 특성

정 장 호^o, 박 인 길^o, 류 기 원^o, 이 영 희^{*}

* 광운대학교 전자재료공학과, ** 신성전문대학 전자과,
*** 여주전문대학 전자과

Preparation and Dielectric Properties of the PbTiO₃ Thin Film by Sol-Gel Method.

Chung Jang-Ho^o, Park In-Gil^o, Ryu Ki-Won^o, Lee Young-Hie^{*}

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

** Dept. of Electronic, Sinsung Junior College.

*** Dept. of Electronic, Yeojoo Junior College.

ABSTRACT

In this study, ferroelectric PbTiO₃ thin films were deposited on the Pt/SiO₂/Si substrate by Sol-Gel method. PbTiO₃ stock solution was made and spin-coated at 4000 [rpm] for 30[sec.]. Coated specimens were dried at 400[°C] for 10[min.] and then annealed at 500~800[°C] for 1 hour. Annealing temperature were examined to optimize micro structural and dielectric properties of the films.

The ferroelectric perovskite phase was observed in the film annealed at 700[°C] for 1 hour.

In the case of PbTiO₃ thin films annealed at 700 [°C] for 1hour, dielectric constant and dielectric loss showed the good value of 324, 2.0[%], respectively.

1. 서 론

기능성 재료로서의 세라믹스는 단결정이나 박막으로의 제조가 어렵기 때문에 주로 벌크형의 다결정 소결체로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 소결체는 미세크기(Micro size)로의 제조가 어려우며, 높은 구동전압, 높은 소결온도 및 재현성 등의 문제점을 갖고있어 응용상 많은 제약이 따랐다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 고 기능성 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 반도체 분야의 경우 회로의 집적도가 증가함에 따라 절연 및 유전 박막 기술분야에 PbTiO₃, PZT, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 고 유전재료 세라믹스를 이용하여 메모리 소자의 고집적화와 지전력화가 급속도로 진행되어 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 및 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 응용하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1]

세라믹 박막의 제조 방법으로는 Sputtering, 진공증착(Evaporation), 이온빔 증착(Ion Beam Deposition), 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), Sol-Gel법등이 있으며, 그 중 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 공정의 단순성 등에서 이타의 제조공정에 비해 유리하다.[2],[3]

따라서 본 연구에서는 유전, 압전 및 초전체재료로 널리 사용되고 있는 PbTiO₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하고, 제조 조건에 따른 구조적 및 유전 특성을 측정하여 메모리 소자용 박막 캐패시터로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.[4]

2. 실험

2-1. 박막의 제조

시료는 Lead-acetate trihydrate[Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O], Titanium isopropoxide[Ti(OCHCH₂CH₃)₄]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125[°C]인 2-methoxyethanol[CH₃ OCH₂CH₂OH]을 사용하였다. 먼저 시료를 PbO : TiO₂ = 1 : 1 조성비로 병량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였으며, 소성시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10[wt%] 과잉 첨가하였다.

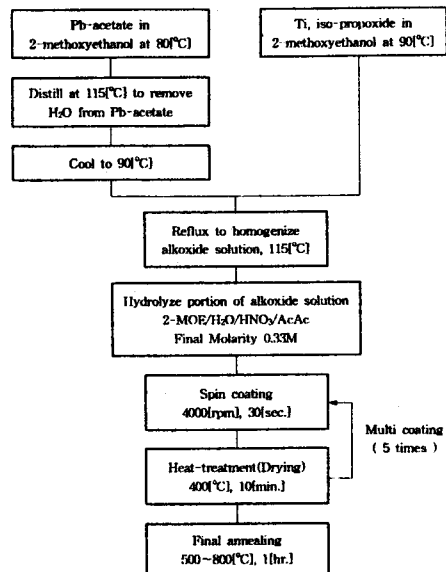


그림 1. PbTiO₃ 박막의 제조공정

Coating solution의 최종농도는 0.3M(molar)로 조절하였으며, coating solution의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 집적시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 박막은 Spinner를 사용하여 4000[rpm]에서 30초간 코팅하여 400[$^{\circ}\text{C}$]로 10분간 hot-plate에서 건조하였다. 이와같은 과정을 5회 반복하여 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있었다. 이 박막을 온도를 변화시켜 소성하고 직경 250 [μm]의 마스크로 은(Ag)전극을 진공증착하여 상부전극을 부착한 후, 제반특성을 측정하였다.

2-2. 측정

PbTiO₃ Sol의 가열중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하여 제조조건 및 특성변화를 조사하기위해 DT/TGA(STA1500, Stanton)등의 열분석 실험을 하였으며, 박막의 결정화 조건 및 결정상을 알아보기 위해 XRD (X-ray generator, D/MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 소성 온도에 따른 구조적 특성을 관찰하였으며, 시편의 결정립의 크기, 이차상의 형성 및 기공의 분포등을 관찰하기 위해 전자 현미경(535M, Philips)으로 미세구조를 관찰하였다.

소성 온도에 따른 상온에서의 유전상수, 유전손실은 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 이용하여 1[kHz]에서의 정전용량을 측정후, IRE[5]규정에 따라 계산하였으며, Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선을 측정후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 4000[rpm]에서 30초간 spin-coating하였으며, 400[$^{\circ}\text{C}$]에서 10분간 건조하고 500~800[$^{\circ}\text{C}$]에서 1시간 소성하여 박막을 형성하였다. coating회수는 5회로 하였으며, 이때 막의 두께는 3000[\AA] 정도였다.

그림 2는 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 박막의 두께가 얇기때문에 회절강도가 작아 X-선의 입사각을 2 $^{\circ}$ 기울여 입사하였다. 500[$^{\circ}\text{C}$]에서 소성한 경우 어느정도 결정화는 진행되었으나 이차상이 관찰되었으며, 소성온도가 증가함에 따라 결정화는 더욱 진행되어 700[$^{\circ}\text{C}$]에서 소성한 경우 뚜렷한 정방성이 관찰되었다.

사진 1은 500~800[$^{\circ}\text{C}$]에서 1시간 소성한 PbTiO₃ 박막의 SEM사진이다. 소성 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트상의 결정립이 성장하여 800[$^{\circ}\text{C}$]에서 1시간 소성한 박막의 경우 평균 결정립의 크기가 0.1[μm]정도였다. 이상의 결과로부터 Sol-Gel법으로 제조한 PbTiO₃ 박막은 산화물 혼합법으로 제조한 PbTiO₃ 세라믹스에 비해 저온에서 페로브스카이트상이 형성됨을 알 수 있었다.

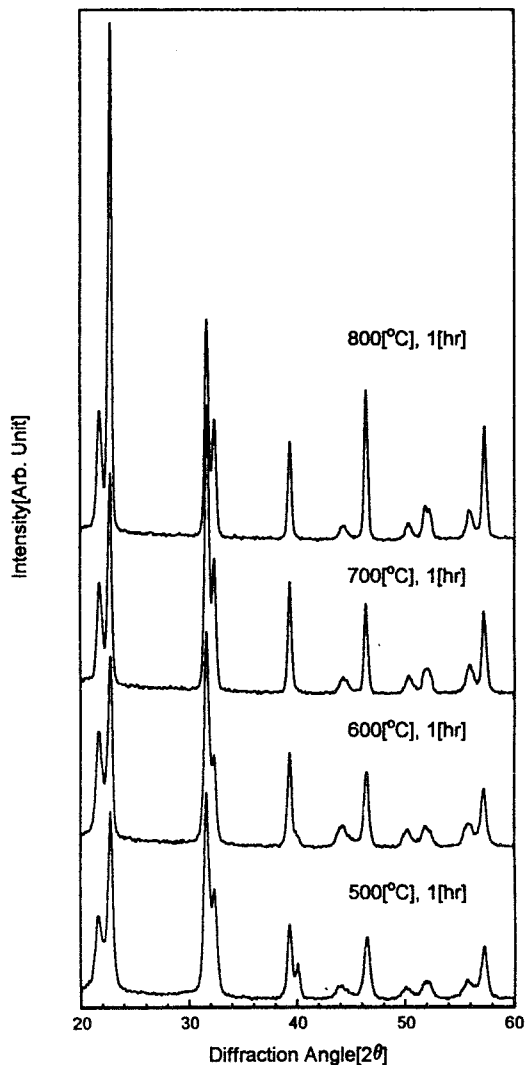


그림 2. 소성온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 X-선 회절모양

그림 3은 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700[$^{\circ}\text{C}$]에서 1시간 소성한 경우로 확인되었으며, 소성 온도가 증가함에 따라 상온에서의 유전상수는 점차 증가하였으나, 소성 온도에 큰 영향을 받지않았다. 700[$^{\circ}\text{C}$]에서 1시간 소성한 경우 324의 최대 유전상수값을 나타내었다. 유전손실은 전 온도 범위에서 2.0[%]이하의 양호한 특성을 나타내었다.

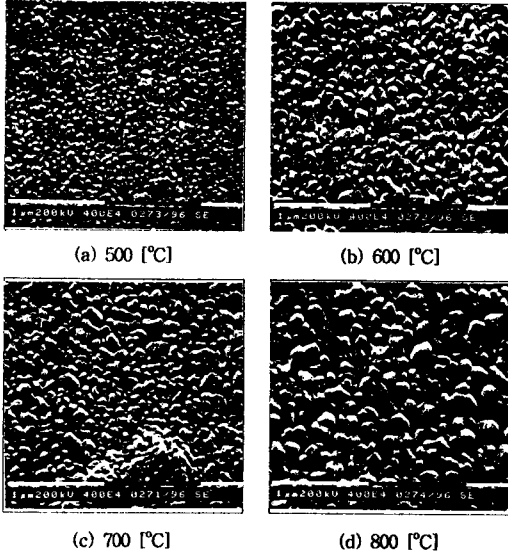


사진 1. 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 표면사진

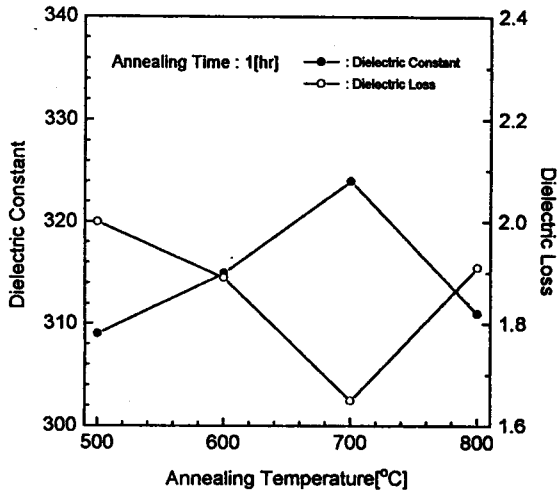


그림 3. 소성온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 유전특성

4. 결론

본 연구에서는 PbTiO₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적 및 유전 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4000[rpm]에서 30초간 5회 코팅한 PbTiO₃ 박막의 두께는 3000[Å] 정도였다.
2. 박막의 결정상은 페로브스카이트상으로 관찰되었으며, 700[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 뚜렷한 정방성이 관찰되었다.
3. 소성 온도가 증가함에 따라 평균 결정립은 증가하였으며, 800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 평균 결정립의 크기는 0.1[μm] 정도였다.
4. 700[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 324로 최대값을 나타내었으며, 유전손실은 전 온도 범위에서 2.0[%] 이하의 양호한 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol.9(6), 1994
2. Jeffrey Brinker, "Sol-Gel Science" 1990
3. Jaffe et al, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971
4. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970
5. "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEF, Vol. 46, pp. 764~778, 1958