

Sol-Gel 법으로 제조한 PLT박막의 초전특성

정 장 호[°], 이 문 기^{*}, 박 인 길^{**}, 이 영 희^{*}

^{*} 광운대학교 전자재료공학과, ^{**} 신성전문대학 전자과

Pyroelectric Properties of PLT Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

Chung, Jang-Ho[°], Lee, Moon-Kee^{*}, Park, In-Gil^{**}, Lee, Young-Hie^{*}

^{*} Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ., ^{**} Dept. of Electronics Sinsung Junior College.

Abstract - $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) ceramic thin films were fabricated by Sol-Gel method. A stock solution of $(Pb,La)TiO_3$ with excess Pb 10mol% was made and spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at 4000rpm for 30 seconds. Coated specimens were dried on the hot-plate at 350°C for 10 min and sintered at 500~750°C for 1 hour. The dielectric constant, remanent polarization and coercive field of the PLT(6 at.%) thin films sintered at 650°C were 884, 13.95 μ C/cm² and 8.7kV/cm, respectively. Pyroelectric coefficient, figure of merit of pyroelectric current, voltage responsivity and detectivity of PLT(6at.%) thin films were 3.2×10^{-8} C/cm²K, 1.02×10^{-8} C · cm/J, 2.9×10^{-11} C · cm/J, 0.29×10^{-8} C · cm/J, respectively.

단결정 및 세라믹 초전재료에 대한 연구는 활발히 계속되어 왔다. 1985년 Budd 등[2]이 lead acetate와 알콕사이드 시료를 2-methoxyethanol (2-MOE)에 용해시키는 Sol-Gel법으로 PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT박막을 제조하였다. 1993년 Keiko Kushida 등[3]에 의해 Sol-Gel법으로 제조한 PbTiO₃의 배향성 및 전기적 특성에 관한 연구가 행하여 졌다.

본 연구에서는 장치 의존성이 크지 않고 균일한 두께의 박막제조가 가능한 Sol-Gel법을 이용하여 Pb가 10mol% 과잉 첨가된 $(Pb,La)TiO_3$ 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 스프인코팅하여 박막을 제작하였다. 제작된 박막은 La첨가량 및 소결온도에 따른 XRD분석, SEM 및 AFM 분석을 통하여 미세구조를 관찰하고, 직경이 250 μ m인 상부전극(Pt)을 스퍼터링법으로 형성한 후, 유전, 강유전 및 초전특성을 측정하여 초전형 적외선 센서로의 응용 가능성을 고찰하였다.

1. 서 론

PbTiO₃계는 Pb²⁺ 자리에 La³⁺를 Ti⁴⁺에 Zr⁴⁺을 치환하여 제조한 PZT, PLZT 그리고 PLT등이 있다. 이 물질들은 스퍼터링법, Sol-Gel법등 다양한 방법으로 박막화가 가능하며, 집적도 면이나 경제적인 측면을 고려할때 차세대 물질로 부상하고 있다. 특히 PLT는 우수한 압전특성 및 온도 안정성을 갖는 강유전성 물질로서, 기억소자, 광학소자, 각종센서에 응용되고 있으며, 초전형 적외선 센서로 응용할 경우 우수한 감도 및 잡음특성과 전원전압을 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.

1956년 A.G.Cynoweth[1]가 BaTiO₃ 세라믹의 온도변화에 의해 유기된 자발분극의 변화를 관찰하여 이에 대한 유용성을 발표한 이래, 고분자,

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시편의 제조

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O, La(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O, Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4, Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 의 시료를 전자천평을 이용하여 시편의 조성식 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)에 따라 평량하였으며, 제조공정에 따라 박막을 제조하였다.

기판은 p형 Si-wafer위에 SiO₂, Ti, Pt를 각각 100nm, 100nm, 150nm 증착시킨 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였다. 최종 제조된 박막의 두께는 약 280nm이었으며, 직경이 250 μ m인 dot mask를 사용하여 스퍼터링법으로 상부전극(Pt)를 형성한 후 제반특성을 측정하였다.

2.1.2 측정

PLT 용액을 온도에 따른 특성변화 및 소결조건을 조사하기 위하여 열분석을 수행하였으며, PLT 박막의 La첨가량과 소결온도에 따른 결정학적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 박막의 결정립 크기, 결정립계, 기공등을 관찰하기 위해 SEM 및 AFM을 사용하였다.

유전특성은 LCR meter를 사용하여 측정하였으며, Sawyer-Tower회로를 사용하여 이력곡선을 측정한 후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다.

초전계수, P_r 는 pico-ampere meter를 이용하여 온도변화에 따른 초전류를 구하여 계산하였다. 복사율, 증폭기의 특성값에 영향을 받지않고 초전재료의 고유한 특성값으로 표현되는 초전류, 전압감도 및 비검출률에 대한 평가지수 F_i , F_v , F_D 는 다음식을 이용하여 계산하였다[4].

$$F_i = \frac{P}{C}, \quad F_v = \frac{P}{\epsilon_r \cdot C}$$

$$F_D = \frac{P}{C (\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}}$$

여기서, C : 시편의 체적비열 [J/cmK]

ϵ_r : 시편의 유전상수

$\tan \delta$: 시편의 유전손실

2.2 결과 및 고찰

사진 1은 소결온도에 따른 PLT(2at.%) 박막의 SEM 표면사진을 나타낸 것이다.

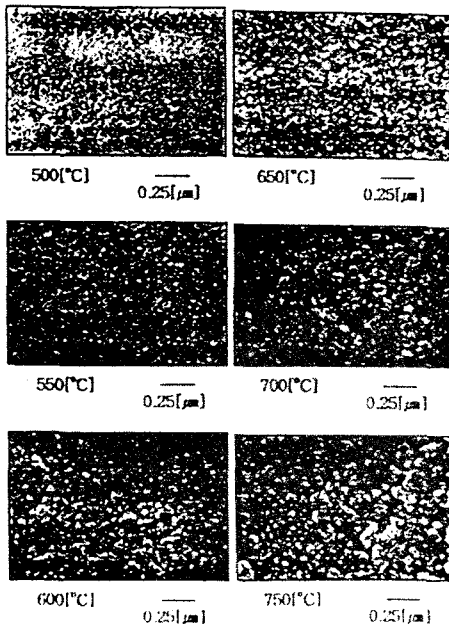


사진 1. 소결온도에 따른 PLT(2at.%) 박막의 SEM 표면사진

500°C로 소결한 시편의 경우 낮은 소결온도에 기인하여 결정립의 성장이 완전하지 않았으나, 소결온도가 상승함에 따라 결정립의 성장이 진행되었다. 700°C와 750°C에서 소결한 시편의 경우 기공과 같은 결함이 나타났다. 이는 Pb를 기본물질로 한 박막에서의 일반적 현상으로 과잉소결에 기인한 Pb의 휘발이 그 원인이라 생각된다.

그림 1은 650°C에서 1시간 소결한 PLT박막의 La첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. La첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 보였다. 이는 Pb^{2+} 자리에 La^{3+} 이온이 치환되고 La이온이 2개가 치환되면 1개의 Pb 공공이 발생하게 된다. 생성된 Pb 공공은 분역벽의 이동을 촉진하여 작은 전계에도 분역벽의 스윙칭을 쉽게 발생시켜 유전상수가 커지는 경향이 나타나게 되는 것이다. 따라서 La첨가량이 증가함에 따라 Pb공공이 증가하게 되고 이런 현상은 더욱 커지게 되는 것이다. 유전손실은 La첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 3.4%이내의 양호한 특성을 나타내었다.

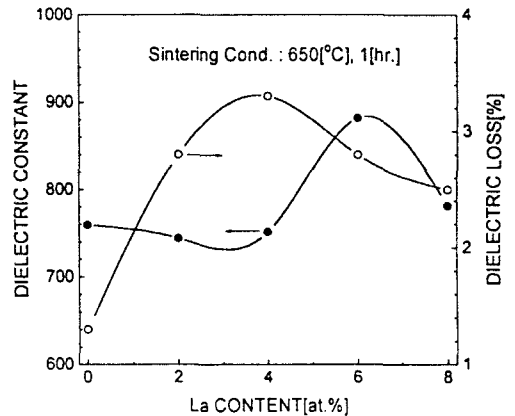


그림 1. La 첨가량에 따른 PLT 박막의 유전상수 및 유전손실

소결온도 및 시간이 각각 650°C, 1시간일때 La첨가량에 따른 PLT박막의 잔류분극과 항전계를 그림 2에 나타내었다. La첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 각각 38.84~12.9 $\mu C/cm^2$, 24.75~7.5kV/cm로 감소하였다. 이는 La첨가량이 증가함에 따라 Pb 공공이 증가하여 강유전 정방정 상에서 상유전상으로의 전이에 기인한 것으로 사료되어 진다. 초전재료로 적절한 물질은 가능한 한 낮은 항전계 값과 높은 잔류분극 값을 필요로 한다. 이러한 점들을 고려해 볼때 La이 6at.% 첨가된 박막의 경우가 가장 적합한 물질로 사료되며, 이때 잔류분극 및 항전계는 각각 13.95 $\mu C/cm^2$, 8.7kV/cm의 양호한 특성을 나타내었다.

3. 결 론

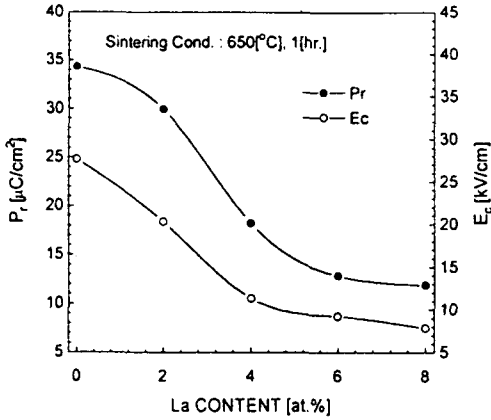


그림 2. La 첨가량에 따른 PLT 박막의 잔류분극 및 항전계

그림 3은 650°C에서 1시간 소결한 PLT박막의 La첨가량에 따른 초전류, 전압감도 및 비검출률에 대한 평가지수 F_i , F_v , F_D 를 나타낸 것이다. La첨가량이 증가할수록 F_v , F_D 는 각각 $3.3 \sim 2.0 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.3 \sim 0.21 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 감소하는 경향을 보였다. 이는 La첨가량이 증가할수록 유전상수가 커지는 경향과 함께 c_0/a_0 로 나타내는 α 의 값이 작아지는 경향 때문으로 사료된다.[5] 초전류에 대한 평가지수 F_i 는 La를 6at.% 첨가한 박막의 경우, 초전계수가 최대를 나타내는데 기인하여 $1.02 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 최대값을 나타내었으며, 초전류와 비검출률에 대한 평가지수를 함께 고려하면 La이 6at.% 첨가된 시편에서 F_v , F_D 는 각각 $2.9 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.29 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 으로 가장 양호한 특성을 나타내었다.

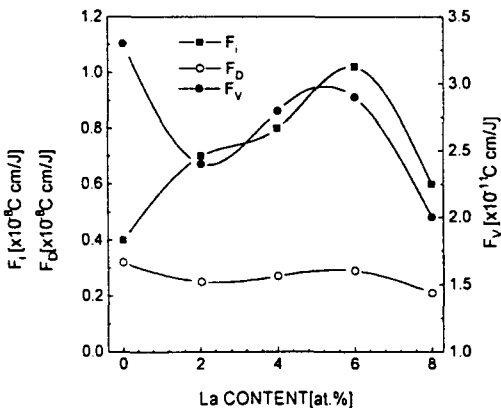


그림 3. La 첨가량에 따른 PLT 박막의 초전류, 전압감도 및 비검출률에 대한 평가지수

1. PLT 용액의 DT/TGA 분석결과 500°C부근에서 페로브스카이트상으로의 상전이가 이루어지고 있음이 관찰되었다.

2. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 La첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, La를 6at.% 첨가하였을 경우 884의 최대값을 나타내었다. 유전손실은 전 조성에 걸쳐 3.4%이하의 양호한 특성을 나타내었다.

3. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내었다.

4. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 La첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 감소하였으며, La를 6at.% 첨가한 박막의 경우 각각 $13.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $8.7 \text{kV}/\text{cm}$ 로 양호한 특성을 나타내었다.

5. 650°C에서 1시간 소결한 경우, La첨가량에 따른 PLT박막의 초전계수는 La첨가량이 증가함에 따라 증가하여 La를 6at.% 첨가한 박막의 경우 $3.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 로 최대값을 나타내었으며, 이때 F_i , F_v , F_D 는 각각 $1.02 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $2.9 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.29 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 비교적 양호한 특성을 나타내었다.

(참 고 문 헌)

- [1] A. G. Cynoweth, "Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to Barium Titanate", J. Appl. Phys., Vol. 27, pp.78~84, 1956
- [2] K.D.Budd, S.U.Dye and D.A.Payne, "Sol-Gel processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT, PLZT thin film" Brit. Ceram. Proc., 36, pp.107~121, 1985
- [3] K.Kushida et al "Origin of orientation in Sol-Gel derived Lead Titanate Films", J. Am.Ceram.Soc., Vol.76(5), pp. 1345~1348, 1993
- [4] Sung gap Lee, Young hie Lee, Chang yub Park, "Pyroelectric properties of Lead Antimony Stannate-Lead Titanate-Lead Zirconate ceramics modified with La and Mn", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2014-2019, 1993
- [5] Composition/Structure/Properties relations of ferroelectric Lead-Lathanium-Titanate thin films deposited by multi-ion-beam reactive sputtering" U·M·I Dissertation Services, 1992.