

Sol-Gel법에 의한 강유전체 PZT 박막의 제작

이병수¹, 유도현², 신태현³, 조기선⁴, 육재호⁵, 김용혁⁶, 김형권⁷, 지승한⁸, 이덕출⁹
¹인하대 전기공학과, ²안산공대 전기과, ³유한대 전기과, ⁴경원전대 전기과, ⁵BES(주) FPD팀장, ⁶일본산형대

Preparation of Ferroelectric PZT thin films by Sol-Gel processing

B.S.Lee¹, D.H.You², T.H.Shin³, K.S.Cho⁴, J.H.Yuk⁵, Y.H.Kim⁶, H.G.Kim⁷, S.H.Ji⁸, D.C.
 Inha Univ., ²Ansan tech coll., ³Yuhan coll., ⁴Kyounghwon Univ., ⁵BES Co., Ltd., ⁶Yamagata

Abstract - Crack-free and homogeneous ceramic and epitaxial lead zirconate titanate ferroelectric thin films with perovskite structure been prepared by sol-gel processing. Ti-isopropoxide and lead acetate trihydrate and zirconium-propoxide are used raw materials. EAcAc is used as a catalyst. 2-Methoxy ethanol is used as a solvent. annealing temperatures of the thin films are 0°C.

1. 서 론

박막의 제조기술과 과학의 진보에 따라 강유전체 박막재료는 광, 전자, 우주공학으로의 넓은 응용력을 가진다. Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)박막은 ferroelectric random-access memories(FRAMs), piezoelectric sensors, pyroelectric infrared detector, surface acoustic wave(SAW)소자 제조를 위한 중요한 재료이다. 이런 응용을 위해 박막은 재현할수 있는 정확한 화학적 조성, 균질의 화합물 분포, 간단한 구조와 좋은 전기적특성을 가져야만 한다. 이런 특성은 sol-gel 법으로 증착된 강유전성의 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막에서 얻을 수 있다. Pb(Zr,Ti)O₃ 박막을 제조하기 위해 연구자들은 electron-beam evaporation [1], ion-beam deposition [2], r.f.magnetron sputtering [3], multi-element metal target sputtering [4], laser ablation [5]과 sol-gel 법 [6] 처럼 많은 방법을 채택하여 왔다. 따라서 본 연구에서는 sol-gel 법에 의한 PZT 박막의 제조와 특성을 기술하였다. Sol-gel법은 다른 방법과 비교해서 간단한 화합물 제어, 좋은 박막동질성, 낮은 합성온도, 낮은 비용과 대면적제조의 용이 등의 잇점을 가진 박막제조를 위한 효과적인 화학적 방법이다. 낮은 합성온도는 lead-base ferroelectric 박막에 있어 특히 중요하다. 왜냐하면 lead는 기관과 쉽게 반응하거나 높은 소결온도에서 증발하기 때문이다.

2. 본 론

2.1 실험방법

연구된 합성물은 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)이었다. PZT의 합성을 위해 Ti-isopropoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₃], lead acetate trihydrate [Pb(CH₃COO)₂·3H₂O]와 zirconium propoxide[Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄·5H₂O]등이 원료로 사용되었다. Glacial acetic acid(CH₃COOH)는 촉매로 사용되었다. 22-Methoxy ethano(CH₃OCH₂CH₂OH)는 용매로 사용되었다. sol-gel 법에 의한 PZT박막의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 Tetrabutyl titanate, lead acetate와 zirconium nitrate를 화학량론적으로 Ethylene glycol monoethyl ether와 Glacial acetic acid에 용해하고 clear sol을 형성할때까지 교반한다. 가수분해 촉증합후에 원하는 pH값과 점도를 가진 안정한 코팅용액이 형성되었다. wet film을 형성하기 위해 기판위에 용액을 떨어뜨리고 3000-6000rpm에서 spinning 하였다. wet film은 PZT무기박막을 형성하기 위해 400-500°C에서 30분 열분해하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위해 앞선 과정을 여러번 반복하였다. 마지막으로 무기 박막은 PZT 강유전성 박막을 만들기 위해 600-900°C로 0.5-2시간 열처리를 하였다. alkoxide 한종류만이 전기체로 사용되었고, 가수분해와 축합의 속도조정에 용이하다.

PZT gel 의 DTA-TGA 특성은 TAS-100 thermal analyser를 사용 분석되었다. 결정학적인 PZT박막의 특성은 D/MAX-RB rotating-target X-ray diffractometer와 CM12/STEM scanning transmission electron microscope에 의해 조사되었다. 박막의 표면형상의 scanning electron microscope의 관찰은 SEM을 이용하였다. PZT세라믹 박막의 P-E 특성은 modified Sawyer-Tower회로로 측정되었다. 유전특성은 4192 impedance analyser에 의해 측정되었다.

2.1.1 DTA-TGA분석

그림1은 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ gel의 DTA-TGA 특성을 나타낸다. DTA곡선에서 80-200°C에서의 완만한 흡열피크

는 유기용매와 물의 휘발에 의한 것이다. 약 288.9 °C에서 발열피크는 Ti-O-Ti-O...[TiO₂]의 형성과 유기복합물의 연소에 의한 것이다. DTA곡선은 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 420°C에서 합성됨을 나타내며 약 508.1°C에서 극적으로 반응하고 600°C에서 완전해졌다. 그러므로 졸겔법에서의 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 합성은도인 약 508.1°C에서의 날카로운 발열피크를 가진다. 합성온도는 전통적인 산화물 소성법(oxide-milling processing)(850°C)의 온도보다 더 낮게 나타난다. 이것은 용질에 PZT원료가 충분하게 섞여있고 분자적 질서의 축소에 다달았기 때문이며, 원자사이의 짧은 분산거리와 높은 활성화도는 PZT를 빠르게 합성하고 system을 평등화 시키며 합성온도의 주목할 만한 감소를 가져온다. 100-550°C범위의 TGA곡선에서 시편질량의 감소는 약 35.8%가 관찰되었다. 이 온도 영역에 물과 유기용제의 휘발과 결정화의 제거와 원료의 높은 carbon함유물제거 때문에 시편 중량은 크게 감소하고 엄청나게 축소됐다. 열분해동안 wet film은 동질적으로 축소하고 내부응력과 cracking을 억제하기 위해 가능한 한 느리게 온도를 상승시키는 것이 바람직할 것이다. crack이 없는 fine PZT박막은 시간당 50-100°C의 열처리 비율로 제조되었다.

2.2 XRD분석

PZT박막의 구조는 D/MAX-RB rotating-target X-ray diffractometer와 CM12/STEM scanning transmission electron microscope를 사용하여 조사하였다. 그림 2의 (a)와 (b)는 Si 단결정과 다결정 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위의 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹 박막의 X-ray diffraction pattern을 보여준다. XRD분석은 perovskite구조를 가지는 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹박막이 700-900°C 열처리에 의해 얻어진다고 증명한다. 그림 3과 4는 (111) Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 800°C 열처리된 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 박막의 전형적인 X-ray diffraction과 transparent electron-beam diffraction pattern을 보여준다. ion-milling process와 화학적 화합물 분석된 (111) Pt/Ti/SiO₂/Si 기판의 박막에 대해 Scanning transparent electron-beam diffraction 은 얻어졌다. X-ray diffraction과 electron diffraction 분석은 perovskite 구조의 epitaxial PZT박막이 얻어졌음을 증명한다. epitaxial 관계는 (111)PZT // (111)PT로 알았다.

2.2.1 유전율분석

Pt film 기판의 PZT박막의 주파수에 대한 유전상수와 손실각은 4192A impedance analyser에 의해 측정되었다. 전형적인 결과는 그림 5와 6에 나타났다. 실온 1kHz에서 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹 박막의 비유전율과 유전손은 각각 600과 0.02이었다.

3. 결 론

(1) 졸겔법에 의해 Ti(OC₄H₉)₄, Pb(CH₃-COO)₂ · 3H₂O와 Zr(NO₃)₄ · 5H₂O는 perovskite 형 구조를 가지는 PZT 강유전박막의 제조를 위해 원료를 성공적으로 사용하였다.

(2) PZT epitaxial 박막은 졸겔법에 의해 (111) Pt film에 제조할수 있었다. PZT 세라믹 박막은 졸겔법에 의해 단결정 Si와 다결정 Pt film에 제조할수 있었다.

(3) Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹 박막의 Pr과 Ec는 각각 20 μC/cm과 40kV/cm이었다.

(4) 1kHz 실온에서 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 세라믹 박막의 Er tg δ는 각각 약 600과 0.02이었다.

(참 고 문 헌)

- [1] M.Oikawa and K. Toda, Preparation of Pb(Zr,Ti) films by an electron beam evaporation technique. Phys. Lett., 29 491-492 (1976)
- [2] R.N. Castellano and L.G.Feinstein, Ion-beam d of thin films of ferroelectric lead zirconate titanat J.Appl. Phys., 50 4406-4411 (1979)
- [3] S.B.Krupanidhi, N.Maffei, M.Sayer and K.El-As planner magnetron sputtering and characterizat ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ films. J.Appl. Phys., 54 66 (1983)
- [4] K.Sreenivas and M.Sayer. Characterizatio Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited from multi-element targets. J.Appl. Phys., 64 1484-1493 (1988)
- [5] S.Otsubo, T.Maeda, T.Minamikawa, Y.Yon A.Morimoto and T. Shimizu. Preparation Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films by laser ablation. Jpn. J.App 29 L133-136 (1990)
- [6] M.Klee, R. Eusemann, R.Waser and W. Processing and electrical properties of Pb(Zr_xT (x=0.2-0.75) films: comparison of metallo-decomposition and sol-gel processes. J.Appl. Phy 1566-1576 (1992)