

MOD법에 의한 Sr modified PbTiO₃ 박막 제조 및 Tunable microwave device 응용 특성 연구

Sr modified PbTiO₃ thin films for tunable microwave device application

강동현*, 조수철*, 차훈주*, 조봉희**

(D. H. Kang*, S. C. Cho*, H. J. Cha*, B. H. Cho**)

Abstract

(Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ (0.6 ≤ x ≤ 0.8) thin films were prepared by the MOD method for tunable microwave device application and their characteristics were investigated as a function of Sr content(x) and applied field. Thin films showed a homogeneous microstructure and the tetragonality(c/a) was slightly decreased with increasing Sr content. With increasing Sr content, Curie temperature of the thin films showed a decreasing tendency. For the PST thin films, the dielectric constant at room temperature, T_c, and tan δ were 750~1900, -70°C ~ -30°C and 0.025~0.04, respectively.

Key Words : sol-gel, tunable microwave device, dielectric property, tunability

1. 서 론¹⁾

강유전성 물질(ferroelectric materials)은 우수한 유전, 압전, 광학적인 특성들로 인해 많은 전자 소자 및 광학 소자에 응용되고 있다. 또한 최근에는 강유전 물질의 고유 특성을 이용한 비휘발성 메모리 소자와 microwave 소자의 재료로서 각광받고 있다. 특히 microwave 소자로 이용되기 위해서는 높은 tunability($\epsilon_{max} - \epsilon_{min} / \epsilon_{max}$), 낮은 유전 손실, 높은 유전 상수 등이 요구된다.[1]

페로브스카이트 구조를 갖고있는 BaTiO₃ (BT),

* 수원대학교 전자재료공학과, ** 전기공학과
(경기도 수원시 수원 P.O box 77)
Fax : 031-220-2699
E-mail : dhkang@mail.suwon.ac.kr

PbTiO₃ (PT), PbZrO₃ (PZ), Pb_{1-x}Zr_xTiO₃(PZT), SrTiO₃ (ST), Pb_{1-x}La_xTiO₃ (PLT) 등의 물질들이 이러한 응용에 사용되고 있으나, 이번 연구에서 다루는 (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ (PST)는 Ikeda[2]가 보고한 PbTiO₃-SrTiO₃-SrZrO₃-PbZrO₃ phase diagram을 근거로, 이 phase diagram 상에서 PbTiO₃-SrTiO₃ binary component를 선택하였다. (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃는 상온에서 Sr의 함량에 따라 tetragonal 과 cubic 2가지의 구조를 가질 수 있다. (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃는 0 ≤ x ≤ 0.67 범위에서 tetragonal구조를, 0.67 ≤ x ≤ 1 일 때 cubic 구조를 갖는다.[3][4]

박막 제조 방법에는 r.f.magnetron sputtering, laser ablation, pulsed laser deposition(PLD), metal organic decomposition(MOD), metal

organic chemical vapor deposition (MOCVD), sol-gel processing 등이 사용된다.[1][3][4]

이중 MOD법에 의한 박막의 제조는 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의 제조가 가능하며, 대규모 면적의 제작이 가능하고, 고가의 장비가 필요하지 않은 장점이 있다.

본 연구에서는 MOD법으로 $(Pb_{1-x}Sr_x)/TiO_3$ ($x=0.6-0.8$) 박막을 제조하여, Sr 조성에 따른 결정성과 고주파용용 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험

MOD법을 사용하여 PST 박막을 제조하였다. 출발 물질로는 lead acetate, strontium acetate, titanium isopropoxide를 사용하였고, 2-methoxy-ethanol (2-MOE), distillation water (DI-water), propylene glycol(PG)이 용매로 사용 되었으며, titanium isopropoxide를 안정화시키기 위하여 acetylacetone (AcAc)을 착제로 사용하였다. Pb-Sr 전구체는 각각의 몰수대로 칭량하여 DI-water와 PG를 혼합한 용매에 첨가해 80°C에서 24시간 교반하여 제조하였다. Ti 전구체는 질소분 위기의 glove box에서 칭량하여 용매인 2-MOE에 첨가한 후, 착제인 AcAc를 첨가하여 3시간 교반하였다. 이 Ti 전구체를, 먼저 제조한 Pb-Sr 전구체와 혼합하여 0.2M의 코팅 용액을 제조하였고, 24시간 교반 후, 1일간 숙성시켜 코팅 용액을 제조하여 사용하였다.

이렇게 제조된 최종 코팅 용액을 DI-water, acetone, isopropylalcohol (IPA) 순으로 각 5분간 초음파 세척 후, 고순도 N_2 gun 및 400°C hot plate에서 10분간 건조시켜 잔류 수분을 완전히 제거한 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si₃N₄ 기판에 0.2 μ m syringe filter로 거른 후, spin coating 방법으로 4000rpm에서 35초간 spinning하여 박막을 증착하였다.

Spin 코팅 된 박막은 120°C의 hot plate 위에서 1분간 건조시켜 수분과 약간의 유기물을 제거시킨 후, 중간 열처리 없이 마지막 열처리 온도와 같은 온도로 열처리하는 multi 코팅을 행하였다.

원하는 두께의 박막(0.3 μ m)을 얻기 위해 코팅 과정을 반복하였으며, 최종 박막의 결정화를 위하여 700°C에서 20분간 공기 중에서 RTA (MLA-3000-P-N, ULVAC)를 이용하여 최종 열처리하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해서 박막 시편 위에 shadow mask를 부착한 후, sputtering으로 Pt 상

부 전극을 증착 하였고, 광학 현미경으로 측정된 전극의 직경은 0.5mm였다.

제조된 박막의 페로브스카이트 상의 생성을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(D/MAX 2C, Rigaku)를 사용하여 분석하였고, 유전 특성과 C-V 특성은 Impedance analyzer(HP 4294A)을 사용하여 측정하였으며, 박막의 이력 곡선은 PC에 연결된 Precision Pro를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서는 증착된 박막의 결정 구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 행한 결과를 보여준다. 순수한 PT의 tetragonality (c/a)가 1.031이고, PST(40/60), (30/70), (20/80)의 경우, 0.012~1.006으로 약간의 감소경향을 보여 Sr 치환율이 증가함에 따라 박막의 결정구조가 cubic에 가까워짐을 확인할 수 있었다.

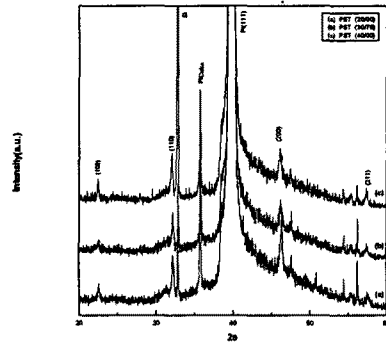


그림 1. Sr 조성비에 따른 $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) 박막의 XRD 회절 분석
a) $x=0.8$, b) $x=0.7$, c) $x=0.6$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) thin films as a function of Sr content.
a) $x=0.8$, b) $x=0.7$, c) $x=0.6$

그림 2는 각 조성 변화에 따른 상온에서의 유전 특성을 측정한 그림이다. 이 결과에서는 상온에서 PST(40/60) 조성이 최대 유전 상수를 나타내었는데, 이는 Sr 첨가로 인한 Tc 상온 이동 경향과 관련된 것으로 사료된다. 이때 $\epsilon_r=1885$, $\tan \delta=0.04$ 의 값을 나타내었다.

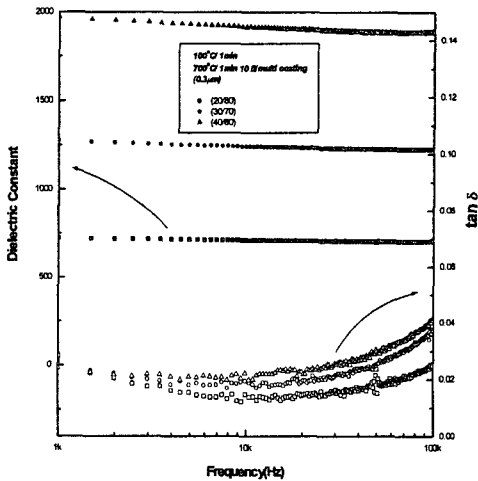


그림 2. $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ 조성의 유전 상수 및 유전 손실의 주파수 의존도

Fig. 2. Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss of $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

주파수 100kHz에서, electric field($\pm 160kV/cm$)가 인가되었을 때의 조성별 상은 tunability를 측정한 결과, Sr = 0.6에서 70% 정도의 높은 값을 보였고 Sr 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며, 이때, Tunability는 $((\epsilon_{max} - \epsilon_{min}) / \epsilon_{max}) * 100$ 으로 표현된다.

4. 결론

- 1) MOD법을 사용하여 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 의 박막을 제조하였고, 순수 PT와 PST($0.6 \leq x \leq 0.8$) 조성에서 Sr 첨가에 따른 tetragonal에서 cubic으로의 결정 구조 변화와 Tc의 이동을 확인하였다.
- 2) 제조된 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 박막의 유전 상수는 Sr 조성의 증가에 따라 증가하였고, PST(40/60)에서 최대 값 ($\epsilon_r=1885, \tan \delta=0.04$)을 나타내었다.
- 3) Tunable device 응용을 위한 특성으로, electric field를 인가하고, 그에 따른 유전 상수로 계산한 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$)은 70~40%의 tunability를 나타내었다.

참고 문헌

[1] Dong Li, Munirpallam A. Subramanian, "The influence of Mg doping on the materials properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications", Thin Solid Films 374, 34-41, (2000)

[2] T. Ikeda, J. Phys. Soc. Japan., 14. 1290 (1959)

[3] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented $PbTiO_3$ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties", J. Appl. Phys., 60[1], 361-367 (1986)

[4] D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park, K. H. Yoon, "Characteristics of $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films prepared by a chemical solution processing", Mat. Res. Bull. 36, 265-276 (2001)