

Tunable 소자 응용을 위한 솔젤법으로 제작한 PST 박막의 유전 특성

김경태*, 김창일*, 이철인**, 김태형***

중앙대학교 전자전기공학부*, 안산대학 전기과**, 여주대학 전기과***

Dielectrical properties of PST thin films for tunable microwave device

Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il K*, Cheol-In Lee**, and Tae-Hyung Kim***

Chung-Ang Univ., Ansan College**, Yeojoo Technical College.***

Abstract

An alkoxide-based sol-gel method was used to fabricate $(Pb_x, Sr_{1-x})TiO_3$ (PST) thin films on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate, and the dielectric properties of the PST thin films were investigated as a function of the Pb/Sr composition for use in tunable microwave device applications. The dielectric properties of the PST films were strongly dependent on the Pb/Sr ratio. The dielectric constant and dielectric loss of the PST films increased with increasing Pb content, and the figure of merit (FOM) reached a maximum value of 27.5 at a Pb/Sr ratio of 4:6. The tunability increased with increasing Pb content. The dielectric constant, loss factor, and tunability of PST (50/50) thin films were 404, 0.023, and 51.73%, respectively. From the result, the PST films with good dielectric properties are useful candidates for tunable microwave device.

Key Words : PST; sol-gel; thin film; tunability; Dielectric properties

1. 서 론

최근 페로브스카이트계 박막은 DRAM용 박막 커패시터, IR detector, electro-optic device SAW filter, phase shifter, piezoelectric transducer 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 재료중의 하나이다.[1] 특히 강유전물질의 고유특성인 인가전압에 따른 비선형 특성을 이용한 tunable 믹서, delay lines, 필터, 오실레이터, 공진기, 위상차 변위기 등과 같은 tunable 마이크로웨이브 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[2-3] 강유전 물질 중에 (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 및 (Pb,Ca)TiO₃ (PCT)등과 같

은 비슷한 ABO₃등과 같은 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 유전체 재료는 첨가 물질에 따라 큐리온도가 상온에서 나타나게 되어 마이크로웨이브 tunable 소자응용으로에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[4] 이러한 마이크로웨이브 tunable 소자의 응용을 위한 유전체재료가 가져야할 조건은 마이크로파 주파수에서 약 400~500 정도의 유전 상수를 가져야 하며, 낮은 유전 손실 값 및 인가전압에 따라 유전상수값의 변화가 커야 한다. 또한 이러한 유전 박막은 낮은 누설 전류 값을 가져야 한다.[5-6]

Normura등은 PbTiO₃ (PTO) (Curie temperature, T_c = 485 °C)와 SrTiO₃ (STO) (T_c =

-237 ℃) 합성하여 다결정질 ($Pb_x, Sr_{1-x}TiO_3$ 세라믹스를 연구를 하였다.[7] 결정구조 및 큐리온도가 Pb/Sr 조성에 따라 변하며, BST 세라믹보다 낮은 온도에서 결정화된다고 보고하였다. 상유전상을 가지는 STO 박막은 BST박막보다 낮은 온도에서 결정화되며, BST 박막보다 낮은 유전상수를 나타낸다. 그러나 정방정구조를 나타내는 PTO박막은 상온에서 높은 유전상수값을 나타낸다. Chung등은 STO 박막에 PbO을 첨가하여 높은 유전상수 값 및 낮은 증착온도를 가지는 PST 박막을 제작하였다.[8] 이러한 PST 박막은 상온 아래에서 큐리 온도를 나타내었다. 이러한 PST 박막은 낮은 결정화 온도 및 높은 유전상수를 나타내어 마이크로파 tunable 소자로의 응용이 가능한 물질이라 판단할 수 있다. 본 논문은 이러한 PST 박막을 Pb/Sr조성에 따라 sol-gel법으로 제작하여 마이크로파 tunable 소자로의 응용가능성에 대해 조사하고자 한다.

2. 실험

PST 박막의 제조는 출발원료로 Pb acetate trihydrate $[(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O]$, Sr acetate $[(CH_3CO_2)_2Sr]$, Titanium iso-propoxide $[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$ 을 사용하였다. Pb acetate, Sr acetate의 용매로는 acetic acid, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 $(Pb_x, Sr_{1-x})TiO_3$ [$x=0.2 \sim 0.8$] 조성식에 따라 평량을 하였으며, 소결 시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10 [wt%] 과잉 첨가하여 용액을 제조하여 사용하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제조된 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 핫 플레이트를 이용하여 350 ℃에서 수 분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하였다. 열처리 조건은 DTA(열중량분석) 및 DSC(시차 주사 열량계)를 통하여 얻은 결과를 토대로 건조된 PST 박막은 박막의 치밀화와 결정화를 위해 전기로를 이용하여 급속 열처리(rapid firing) 방법으로 대기압의 산소분위기에서 1시간동안 열처리하여 200 nm의 PST 박막을 최종적으로 제작하였다.

PST 용액의 시차열분석 및 열중량분석(DTA/TGA)을 위하여 BLT 용액을 70℃로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 강유전 특성 및 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 PST 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 증착된 박막의 결정구조 및 상변환을 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD-Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였고, 주사현미경 (SEM)을 통해 박막의 표면 및 단면형상을 관찰하였으며, 전류-전압 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였다. PST 박막의 유전상수 및 유전손실은 HP4192 impedance analyzer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 650 ℃에서 열처리한 Pb/Sr조성비에 따른 PST 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 PST 박막에서 이차상이 없는 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. PST박막의 조성비 (Pb/Sr)가 PST (20/80), PST (30/70), 및 PST (40/60) 박막에서는 입방정구조를 나타내었으며, PST (50/50), PST (60/40), PST (70/30), 및 PST (80/20) 박막에서는 정방정구조를 나타내었다. 정방정 구조를 나타내는PTO에서 큐빅상가지는 STO로의 상전이는 약 Pb/Sr비가 (50/50)에서 나타내었다.

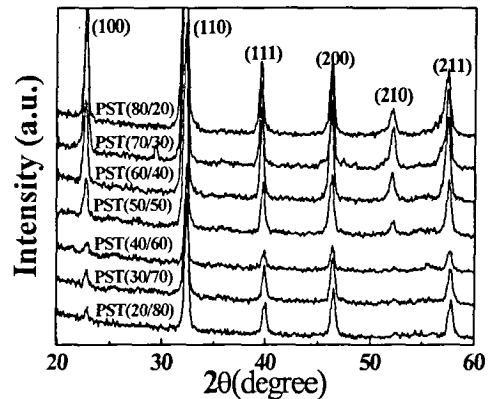


그림 1. Pb/Sr 함량에 따른 PST 박막의 X 선 회절 패턴.

그림 2는 Pb/Sr 조성비에 따른 PST 박막의 격자상수를 나타내었다. 격자상수는 상온에서 측정된 XRD 회절패턴에서 계산한 결과이다. PST 박막의 Pb 함량이 40%이하에서는 c/a비가 거의 1에 가까운 입방체의 결정상이 나타내었으며, 40%이상에서는 c/a비가 증가하는 정방정구조의 결정상이 나타내었다. 이는 Pb 함량이 50%에서 결정구조가 입방정에서 정방정으로 전이되는 것을 알 수 있다. XRD회절 패턴에서 계산된 PST(40/60), PST(60/40)의 c/a 격자상수의 비는 각각 1.001 (a = 0.3907 nm, c = 0.391 nm), and 1.025 (a = 0.392 nm, c = 0.401 nm)를 나타내었다.

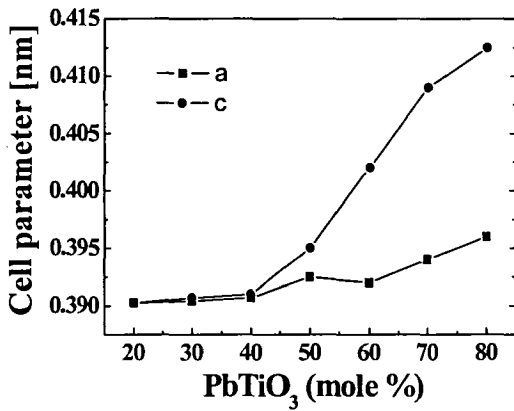


그림 2. Pb/Sr 함량에 따른 PST 박막의 격자상수

그림 3은 Pb/Sr 조성비에 따른 PST 박막의 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. 측정 주파수는 100 kHz, oscillation voltage는 0.1 V 에서 측정하였다. PST박막에서 Pb 함량이 증가에 따라 유전상수 및 유전손실은 증가하였다. 이는 PST 박막의 Pb 함량의 증가는 상유전상에서 정방정상으로 전이가 발생하여 유전상수값이 증가한 것으로 사료된다. PST(50/50)박막의 유전상수 및 유전손실값은 404 및 0.023, 값을 나타내었다.

그림 4는 Pb/Sr 조성비에 따른 PST 박막의 tunability 및 figure of merit (FOM)값을 나타내었다. 여기서, tunability는 $(\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min})$ 로 정의되며, ϵ_{\max} 와 ϵ_{\min} 는 각각 0V 와 5V를 인가하여 측정하였다. FOM은 tunability와 유전손실의 상관관계를 나타내며, 소자를 마이크로 주파수영역에서 자주 사용된다. FOM은 = (%) tunability / tan(%),

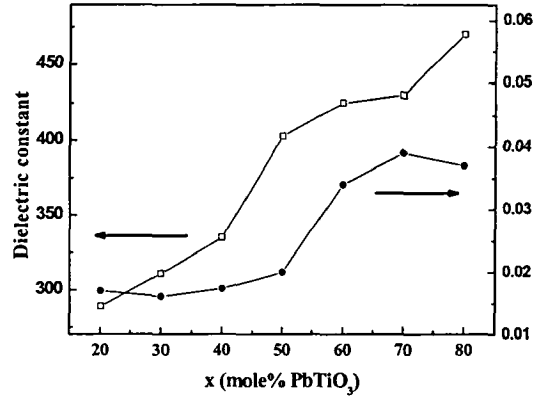


그림 3. Pb/Sr 함량에 따른 PST 박막의 유전상수

여기서 유전손실 값은 백분율로 나타낸 값이다. 이러한 FOM tunable 마이크로웨이브 회로에서 tunability와 유전손실의 상관관계를 나타낸다. 만약 높은 유전손실값을 가지는 재료는 tunable 마이크로웨이브 회로에서 높은 tunability의 특성을 보이는 소자의 특성을 저하시키는 요인이 된다. PST 박막의 tunability는 Pb 함량이 증가에 따라 증가하였으며, Pb 함량이 20-40%까지 증가 함에 따라 FOM 값은 증가하였으며, Pb 함량이 40%에서 FOM값은 27.5의 최대값을 나타내었다. Pb 함량이 40%이상 첨가하면, FOM값은 감소하는 경향을 나타내었다. PST(50/50)박막의 tunability와 FOM은 각각 51.7% 와 25.6의 우수한 값을 나타내었다.

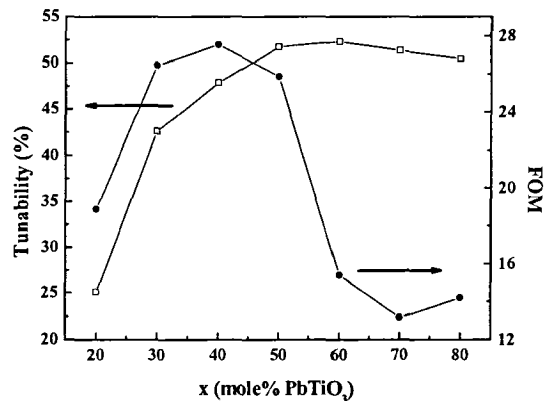


그림 4. Pb/Sr 함량에 따른 PST 박막의 tunability 및 FOM

그림 5은 650 °C에서 열처리한 PST(50/50)박막의 주사전자현미경으로 관찰한 미세 구조이다. 그림 3(a)는 박막의 표면을 관찰하기 위해서 SEM 표면 사진이다. 크랙 및 기공이 없는 치밀한 결정 구조를 나타내었으며, 결정립의 평균 크기는 약 80 nm를 나타내었다. 박막 증착과정에서 생성된 크랙은 박막내의 스트레스를 생성시켜 유전특성 및 전기적 특성에 악영향을 미치는 요인으로 알려져 왔다. 그림 3(b)은 PST/Pt/Ti/SiO₂/Si 박막의 SEM 단면구조를 나타낸 것이다. PST박막의 두께는 약 200 nm정도로 나타났으며, 비교적 매끄러운 계면 형상을 보여주고 있다. 결정립의 모양은 과립상 (granular)모양을 나타내었다.

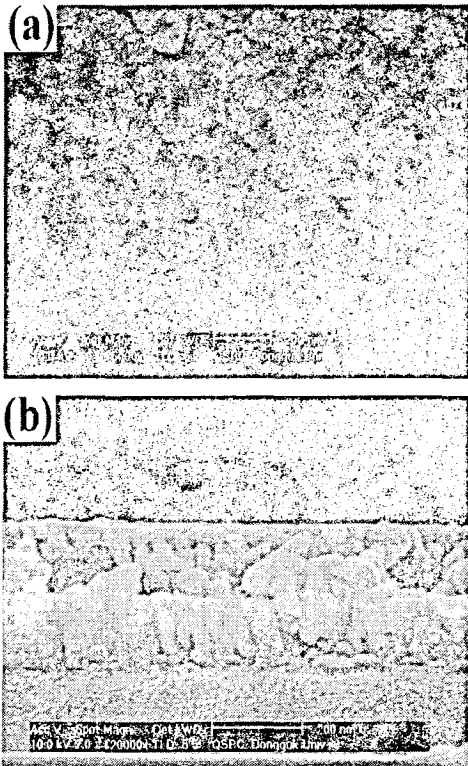


그림 5. 650에서 열처리한 PST(50/50) 박막의 (a) SEM 표면사진 (b) SEM 단면사진

4. 결 론

sol-gel 법으로 Pb/Sr조성비에 따른 PST 박막을 제작하여 tunable 마이크로웨이브 소자로의 응용가능성에 대하여 조사하였다. Pb/Sr함량이

(50/50)인 PST 박막에서 입방정에서 정방정으로의 상전이가 발생하는 것을 관찰하였다. PST박막에서 Pb 함량이 증가에 따라 유전상수 및 유전손실은 증가하였다. 이는 PST 박막의 Pb 함량의 증가는 상유전상에서 정방정상으로 전이가 발생하여 유전상수값이 증가한 것으로 사료된다. PST(50/50)박막의 유전상수 및 유전손실값은 404 및 0.0023,값을 나타내었다. PST 박막의 tunability는 Pb 함량이 증가에 따라 증가하였으며, Pb 함량이 20-40%까지 증가 함에 따라 FOM 값은 증가하였으며, Pb 함량이 40%에서 FOM값은 27.5의 최대값을 나타내었다. Pb 함량이 40%이상 첨가하면, FOM값은 감소하는 경향을 나타내었다. PST(50/50)박막의 tunability와 FOM은 각각 51.7% 와 25.6의 우수한 값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음. (KRF-2001-042-E0042)

참고 문헌

- [1] L. A. Knauss, J. M. Pond, S. J. Horwitz, and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 25 (1996)
- [2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and R. L. Pfeffer, *Thin Solid Films* **34**, 374 (2000).
- [3] P. C. Joshi and M. W. Cole, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 289 (2000).
- [4] T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki, and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4880 (1996).
- [5] H. Y. Guo, J. B. Xu, Ian H. Wilson, Z. Xie, and E. Z. Luo, *Phys. Lett. A* **294**, 217 (2002).
- [6] M. W. Cole, P. C. Joshi, and M. H. Ervin, *J. Appl. Phys.* **89**, 6336 (2001)
- [7] B. Dibeneditto and C. J. Cronan, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 364 (1968)
- [8] H. J. Chung and S. I. Woo, *J. Vacuum Sci. Technol.* **B 19**, 275 (2001)