

ITO/Glass 기판위에 제조된 강유전성 PbTiO₃ 박막의 특성

김승현·오영제*·김창은

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 9월 5일 접수)

Properties of Ferroelectric PbTiO₃ Thin Films Prepared on ITO/Glass Substrates

Seung-Hyun Kim, Young-Jei Oh* and Chang-Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received September 5, 1994)

요 약

본 연구에서는 diethanolamine(DEA) 착체를 이용하여 안정된 PbTiO₃ 코팅용 졸을 제조하고, 이것을 indium-tin oxide(ITO)가 코팅된 Na함유 glass 기판위에 크랙이 없고 치밀한 PbTiO₃ 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 500°C 이상의 열처리를 하였을 때 모두 perovskite상으로 전이되었으나 650°C 이상에서는 기판과 박막과의 반응 및 기판의 warpage 현상으로 특성이 저하되었다. 1kHz에서 측정된 유전상수는 550°C에서 144로 가장 우수하였으며, 이때의 유전손실값은 0.0163이었다.

ABSTRACT

In this study, stable PbTiO₃ coating solution was prepared using diethanolamine(DEA) complexing agent and deposited on indium-tin oxide(ITO) coated glass substrate. Prepared thin films were dense and crack-free. Perovskite-type PbTiO₃ thin films could be obtained above 500°C, while the films heat-treated above 650°C showed undesired properties due to interface reactions between films and substrates and warpage phenomena of substrates. Measured maximum dielectric constant and loss tangent were found to be 144 and 0.0163 at 1 kHz, 550°C heat-treatment, respectively.

1. 서 론

비휘발성 반도체 메모리에서 센서와 액츄에이터에 이르기까지 광범위한 소자의 응용가능성¹⁻³⁾으로 인해 강유전성 PbTiO₃, PZT를 비롯한 Pb계 박막의 개질과 미세구조에 대한 연구⁴⁻⁶⁾가 최근들어 활발히 진행되고 있다. 박막의 개질과 미세구조는 박막의 물성에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 증착과정에서 이들을 효과적으로 제어하느냐 못하느냐는 특성향상에 있어서 중요한 변수라고 할 수 있다. 또한 박막의 물성은 사용된 기판의 종류에 따라 상당한 차이가 있으므로 기판에 관한 연구 또한 중요하다. 본 연구에서 사용한 ITO/Glass기판은 electro-optic용으로 사용하기에 최적의 기판이며, PbTiO₃

는 PLT나 PLZT의 기본조성이 되는 물질로서 ITO/Glass기판에서의 성공적인 증착여부는 그 응용가능성을 타진하는데 중요한 근간 자료가 된다. 양질의 강유전성 PbTiO₃ 박막의 조건으로는 첫째, 균열이 없고 균일한 박막이어야 하고 둘째, 제 2상이 없는 순수한 perovskite 구조를 가져야 하며 셋째, 선택한 기판의 사용범위 및 조건 정립을 통한 박막의 특성향상을 도모해야 하고 넷째, 높은 유전상수 및 낮은 유전손실로 박막의 전기적 성질이 용도에 적합해야 한다. 따라서, 균질하고 안정된 구조를 갖춘 박막을 제조하기 위해서는 선택한 기판의 특성 및 온도에 따른 사용범위를 분석하고 적절한 조건의 코팅, 건조 및 열처리가 수반되어야 한다. 또한, 표면의 미시적 평활도 및 치밀화에 의한 균일성 여부는 기판과

박막의 반응성, 기판위에 증착된 건조겔의 열처리 조건에 따른 유기물들의 휘발과 이러한 비정질막의 기판위에서의 소결조건에 따라 결정되므로 중요하다. 본 연구에서는 가수분해 속도 및 반응성이 큰 titanium 알콕사이드를 DEA 착체를 이용하여 제어함으로써 재현성있고 안정한 PbTiO₃ 코팅용 졸을 제조하였으며, 열처리온도에 따른 기판의 사용제한 범위를 분석함으로써 스핀코팅법에 의해서 최종적으로 균열이 없고 평활한 박막을 형성시킬 수 있었다. 또한 이들의 상전이온도 및 미세구조를 관찰하고 유전상수 및 유전손실값을 측정하여 기판과 박막과의 반응을 최대한 제어하고, 결정화 거동 및 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 적절한 제조조건들을 규명하고자 하였다

2. 실험방법

2.1. PbTiO₃ 코팅용 졸의 제조

PbTiO₃ 코팅용 졸을 제조하기 위한 출발물질로는 lead acetate trihydrate, titanium isopropoxide(TIP), 용매로는 isopropanol(IPA), 착체로는 alkanolamine 계열의 diethanolamine(DEA)을 사용하였으며, 촉매로는 nitric acid(HNO₃)를 사용하였다. Fig. 1은 PbTiO₃ 졸 제조에 대한 공정도이다. 용매로 사용한 IPA에 TIP 1몰을 혼합하여 용해시킨 후 여기에 DEA 1몰을 적하시키고 충분히 반응할 수 있도록 2시간 정도 교반시켰다. 그 다음 lead acetate trihydrate를 조금씩 첨가하면서 완전히 용해시키고 난 후 HNO₃를 IPA에 희석하여 적하시켜 12시간 정도 교반해 줌으로써 PbTiO₃ 전구체 졸을 제조하였다. 한편 이 상태에서 PbTiO₃ 전구체 졸과 부피비가 1 : 3 정도가 되도록 IPA를 첨가하여 1시간 정도 교반해 주면서 희석시켜 안정한 PbTiO₃ 코팅용 졸을 제조하였다.

2.2. PbTiO₃ 박막의 제조

PbTiO₃ 코팅용 졸을 여과시킨 뒤 2×2 cm² 크기로 절삭한 ITO가 코팅된 Na 함유 glass 기판위에 spin coater를 사용하여 3000 rpm의 속도로 30초간 회전시켜 스핀코팅을 하였다. 이 박막을 80℃의 hot plate 위에서 3분간 건조시킨 뒤 다시 450℃의 hot plate 위에서 5분간 건조시켜 박막내의 용매 및 유기물들을 모두 연소시켰다. 이 공정을 10회 반복한 후 이것을 승온속도 2℃/min, N₂분위기에서 각각 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃, 700℃로 승온하고 30분간 유지시키는 열처리를 거쳐 PbTiO₃ 박막을 제조하였다. 전기적 특성측정을 위하여 ITO/glass 기판위에 PbTiO₃ 박막을 제조한 뒤 Pt를 반경

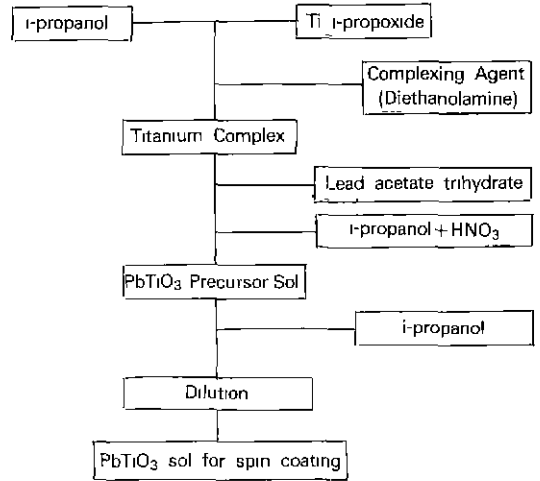


Fig. 1. Fabrication process of the PbTiO₃ sol.

0.5 mm의 점전극 형태로 증착하여 최종적인 시편을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

PbTiO₃ 건조분말에 대하여 유기물의 분해 및 결정상 생성 등을 관찰하기 위하여 승온속도를 2℃/min으로 조절하여 800℃까지 열처리하면서 시차 열분석 및 중량분석(STA 1500, Santron Redcraft, USA)을 행하였으며 X-선 회절분석기(D-Max3, Rigaku, Japan)를 사용하여 PbTiO₃ 박막의 결정화거동을 확인하였다. 주사전자현미경(Philips, Netherlands)을 사용하여 박막표면 및 단면의 morphology를 통해 입자크기 등을 비교 관찰하고, 파 단면으로 박막의 두께를 확인하였으며 PbTiO₃ 박막의 조성 및 Pb의 휘발여부를 알아보기 위하여 박막 시편의 두께를 1 μm 이상으로 제조한 뒤 전자탐침 미세분석장치(Electron Probe Micro-Analysis, EPMA, JEOL, Superprobe 753)를 이용하여 분석하였다. 또한, 박막의 유전특성은 LF Impedence Analyzer(4192A, Hewlett Packard, USA)를 통하여 1~1000 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PbTiO₃ 코팅용 졸의 특성

졸겔법으로 박막을 제조하는 경우 가장 먼저 선행되어야 할 것은 안정하고 재현성있는 졸을 제조하는 것이다. 졸이 불안정하거나 재현성이 없다면 졸의 제조로

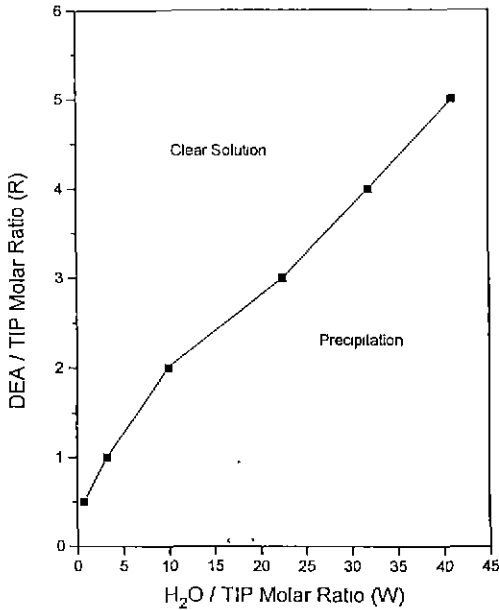


Fig. 2. The relationship between H₂O/TIP(W) and DEA/TIP molar ratio(R) for the solution state in constant TIP molar ratio 1 M.

부터 박막을 입히는 시점에 따라서 그 박막의 특성이 달라질 수 있으며, 제조한 줄이 일정한 점도를 유지하는 기간이 짧은 만큼 박막의 제조가능시기가 짧아지는 문제가 발생하게 된다. 한편, 줄겔법으로 제조하는 박막의 경우 박막의 물성에 결정적인 영향을 미치게되는 박막의 미시적 평활도는 안정되지 못한 줄의 점도와 그에 따른 유동학적 특성 및 기판의 상태에 따라서 건조시 잉여 유기물의 burn-out이나 다공질 막의 소결시에, 그 안정성 및 균일성을 잃어버리기 쉽게된다. 따라서, 본 연구에서는 먼저 안정하고 재현성있는 PbTiO₃ 졸을 제조하기 위하여 alkanolamine 계열의 DEA를 착체로 사용하고, lead acetate trihydrate를 증류없이 직접 사용하여 물량을 3(W=3, W=H₂O/TIP molar ratio)으로 고정하였으며, 촉매로는 HNO₃를 사용하였다.

본 실험에 사용한 TIP는 전이금속 알콕사이드의 계열로 그 반응성 및 가수분해 속도가 매우 빠르므로²⁾ 안정하고 투명한 코팅용 졸을 제조하기 위해서는 반드시 가수분해 속도를 제어해 주어야만 하는데 DEA가 착체로서 전이금속 알콕사이드의 반응성 제어에 대해서 탁월한 효과가 있다는 것은 이미 전의 연구 결과로써 보고한 바 있다⁸⁾.

Fig. 2는 TIP를 1몰로 고정시켰을 때의 DEA의 양(R=DEA/TIP molar ratio)과 물의 양(W) 사이의 관계를

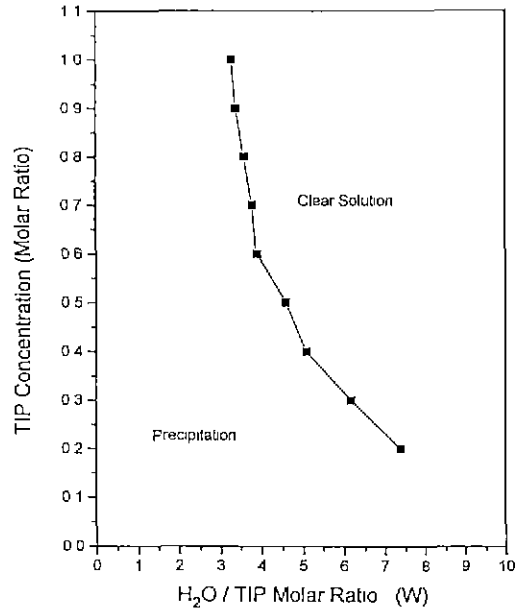


Fig. 3. The relationship between H₂O/TIP(W) molar ratio and TIP concentration for the solution state at DEA/TIP molar ratio (R)=1.

나타낸 것이다. DEA가 TIP의 반응성을 제어함으로써 안정성있는 가수분해를 유도해 주고 lead acetate의 용해도를 높여주는 등의 바람직한 영향에도 불구하고 DEA의 양이 많아질 경우에는 유기물의 양적증가를 의미하기 때문에 박막의 물성은 저하될 것이다. 따라서 위의 결과로부터, 선택한 W=3일 때의 최소치에 접근하는 DEA의 양, 즉 R=1일 때의 졸을 코팅용 졸로 사용하게 되었다. 물량을 W=3으로 고정시킨 이유는 lead acetate trihydrate내의 결정수 3몰을 증류하여 제거하는 과정없이 직접 가수분해에 이용하여 졸 제조공정 자체를 간편하고 용이하게 하기 위해서였다.

Fig. 3은 R=1일 때의 TIP농도에 따른 H₂O/TIP의 molar ratio를 나타낸 것이다. R=1이고 TIP농도 역시 1일 경우 물의 양이 약 3.3몰 이상에서 부터 침전이 생기는데 이렇게 과량의 물이 첨가되면 알콕사이드의 가수분해반응의 부산물로서 중축합을 일으키는 작용기를 포함하는 M-OH가 많이 형성되고 이러한 유도체 상호간의 변화된 부분전하에 의하여 빠른 겔화의 진행은 물론이고 침전이 생기게 된다. TIP의 농도가 작아지면 과량의 물이 첨가되어도 졸은 투명한 상태를 유지하지만, 과량의 물 역시 가수분해와 중축합반응의 속도 및 pH의 변화를 일으켜서 졸의 구조를 변화시키므로 박막의 물성에는 별로 좋지않은 영향을 미칠 것으로 예측된다.

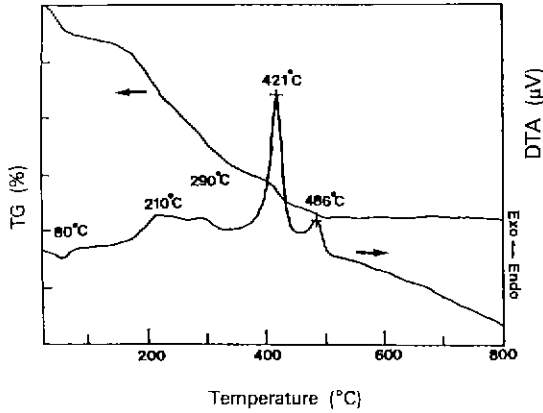


Fig. 4. DTA/TGA curves of PbTiO_3 gel powder.

이렇게 착체 형성제로서 DEA 1몰, lead acetate trihydrate가 포함하고 있는 3몰의 몰로서 안정하고 투명한 졸을 얻는데 있어서 별다른 어려움이 없지만 졸이 코팅에 적합한 선형구조를 갖도록하기 위해서는 산성촉매를 첨가하는 과정이 요구된다. 산성촉매의 경우는 가수분해 및 중축합반응을 촉진시켜 줄 뿐만 아니라 응집체의 해교작용도 하며 특히 졸의 구조 자체를 선형구조로 유도한다고 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 또한, 산성촉매를 사용한 경우는 스펀코팅시 필수적인 회석과정 중에서도 선형구조를 그대로 유지하는데 비해서 촉매를 넣지 않은 경우나 염기성촉매의 경우에는 그 구조 자체가 회석시에 변형을 일으킨다. 따라서, 본 실험에서는 HNO_3 촉매를 TIP 1 몰당 0.1몰 첨가하여 재현성있는 PbTiO_3 코팅용 졸을 제조할 수 있었으며 이 졸은 투명도나 점도의 뚜렷한 변화없이 2년 동안 보존이 가능하였다.

3.2. PbTiO_3 겔 분말의 DT-TG 분석

Fig. 4는 PbTiO_3 겔 분말의 열시차 및 중량분석 결과이다. 80°C 부근의 흡열피크는 건조시 겔 내부에 잔존하고 있던 용매의 휘발과 겔에 수분이 탈착되면서 나타나는 것이고, 210°C와 290°C 부근의 발열피크는 가수분해가 지속되면서 혹은 중축합반응의 부산물로서 생성된 유기물의 연소에 의한 피크로서 38~40%의 중량감소를 수반하고 있다. 그리고, 420°C 정도에서 나타나는 날카로운 발열피크는 금속과 결합하고 있던 DEA 착체 형성제의 연소에 의한 것이라고 사료되며, 480°C 정도에서 나타나는 발열피크는 결정구조가 pyrochlore상에서 perovskite상으로 전이하면서 나타나는 것으로 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하고 있다.

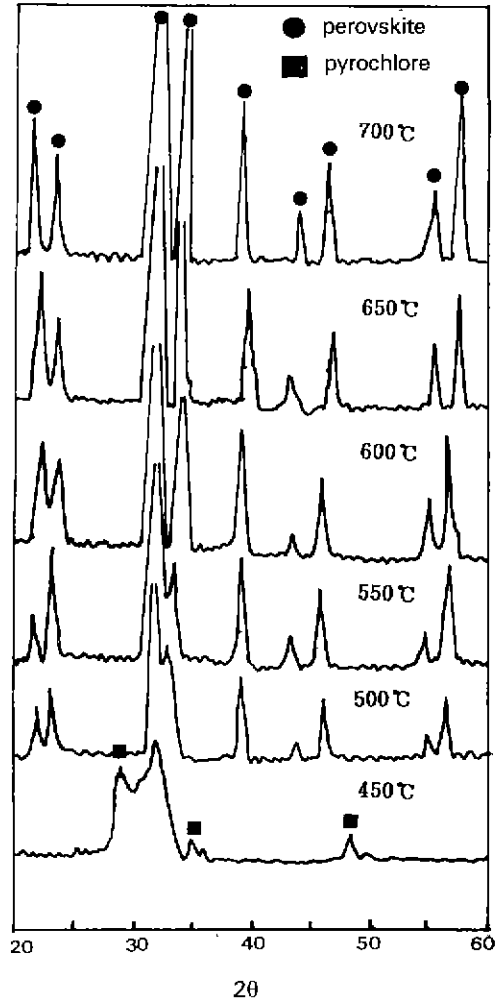


Fig. 5. XRD patterns of PbTiO_3 thin films heat-treated at various temperature.

졸겔법으로 박막제조시 반드시 거쳐야하는 건조공정の場合에 선택할 수 있는 온도는 다양하다. 건조공정의 목적은 유기물들을 최대한 제거시켜 줌으로써 박막의 열처리시에 유기물 휘발에 의한 균열을 방지하고 다층박막의 경우에 박막이 가장 잘 치밀화될 수 있는 기본조건을 제공해 주는 것이다. 따라서 위의 여러가지 온도중에서도 가장 적합한 온도는 유기물이 거의 다 휘발하고 있는 450°C 정도가 적합하리라고 사료되며 한번의 건조공정보다는 80°C 인 낮은 온도에서 용매인 IPA를 한번 휘발시켜 준 뒤 450°C에서 건조를 시키는 것이 균열을 방지하고 치밀화를 유도하여 박막의 물성향상에 큰 도움을 주리라고 생각되기 때문에 본 실험

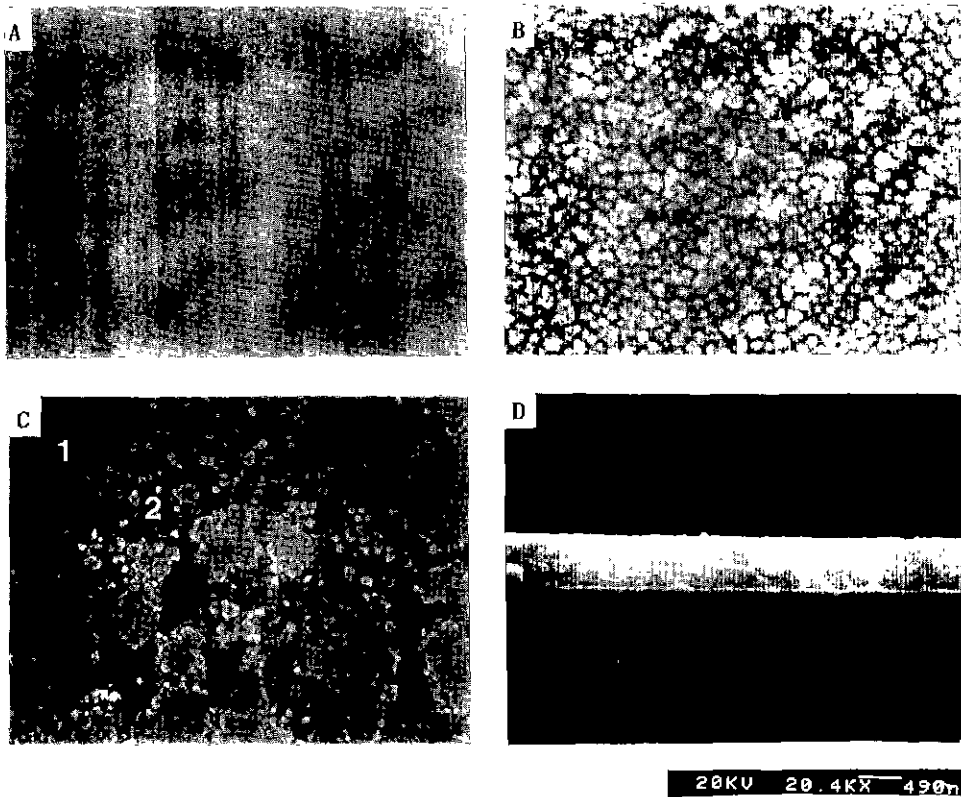


Fig. 6. Microstructures of PbTiO₃ thin films heat-treated at various temperature. (A) 450°C (B) 550°C (C) 650°C (D) Cross section of 550°C heat-treated

에서는 건조온도를 80°C 와 450°C 로 선택하였다.

3.3. 박막의 결정화 거동

박막의 결정화거동은 스펀코팅시의 조건, 즉 회전속도나 코팅용 졸의 농도, 건조조건에 따른 영향도 무시할 수 없지만 가장 중요한 것은 열처리온도와 기판의 영향이 가장 크다.

PbTiO₃ 박막의 경우 확인할 수 있는 결정상은 일반적으로 세가지이다^{12,13}. 저온에서 불안정한 cubic상으로 존재하는 pyrochlore상과 tetragonal 형태의 perovskite상, 그리고 고온에서 Pb의 휘발로 인하여 상대적으로 Ti의 함량이 많아짐으로써 생기는 PbTi₃O₇형태의 monoclinic 상이었다. 그런데 이 세가지 결정구조 중에서 특히 강유전성을 나타내는 결정상은 perovskite 단일구조를 갖출 때 뿐이다.

Fig. 5는 박막의 열처리온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 450°C 에서는 pyrochlore상과 perovskite상이 공존하고 있으며 피크가 broad한 것으로 보아

충분한 결정상이 생성되지 않았음을 나타낸다. 그러나 500°C 이상의 열처리에서는 피크가 날카롭고 분리가 서서히 이루어지고 있으며 pyrochlore상에서 perovskite상으로 완전한 전이가 이루어졌음을 보여주고 있다. 500°C 에서 550°C 까지는 (001)면의 피크가 (100)면의 피크보다 다소 크게 성장하였음을 관찰할 수 있고 (101)과 (110) 회절피크의 분리가 확실하게 이루어지지 않았다. 그러나, 600°C 이상에서는 (100)의 회절피크가 오히려 (001) 피크보다 크게 성장하였으며 피크의 분리가 보다 확실하게 이루어짐을 관찰할 수 있었는데 이는 박막이 선택적 배향성을 갖기보다는 다결정 형태로 random하게 성장하고 있음을 나타내며 상전이는 열처리 온도가 중요한 요인으로 작용함을 보여준다. 또한, ITO/glass 기판에서의 perovskite상으로의 전이는 우리가 전에 연구하여 보고한 Si기판에서의 전이보다 100°C 정도 낮은 온도에서 일어남을 관찰할 수 있었는데 이것은 ITO/glass기판이 Si기판보다 박막과 기판과의 반응에 의한 표면응력, 표면에너지 효과^{14,15} 및 제 2상의 생성이나 Pb의

휘발 및 확산을 제어하여 상전이를 증진시키는 것으로 사료된다. 실제로 Pb계열의 강유전성 박막의 경우 기판에 상당히 민감하여 같은 기판을 사용하였을 때도 그 표면상태에 따라서 박막의 물성이 좌우된다. 특히, Si wafer를 기판으로 사용한 경우에는 Pb와 Si의 반응으로 인하여 계면에 비정질의 Pb-silicate를 형성시키고, Pb가 Si 기판 내부로 확산되어 들어가거나 휘발함으로써 조성상의 화학양론적 변화를 일으켜 결정구조 형성에 좋지 못한 영향을 준다는 것은 이미 보고된 바 있다¹⁶⁾.

3.4. 박막의 미세구조 및 조성분석

Fig. 6은 450°C, 550°C, 650°C에서 열처리한 PbTiO₃ 박막의 표면과 550°C에서 열처리한 박막의 단면 SEM 사진이다. 450°C에서 열처리한 박막의 경우 입자들의 성장은 아직 관찰되지 않고 있으며 유기물의 휘발에 의한 것으로 보이는 작은 기공들만이 보일 뿐이다. 550°C에서는 perovskite 단일상의 생성이 X-선 회절분석 결과 확인된 바 있으며 450°C의 경우보다 입자들의 성장이 두드러지고 미세구조도 비교적 균일하고 치밀함을 관찰할 수 있었다. 그러나 ITO/glass의 연화온도를 초과한 650°C에서는 기판이 심하게 warpage되어 있었으며 박막의 입자들도 심하게 응집되어 과대성장되어 있고 전반적으로 박막표면이 매우 불균일한 형태를 나타내고 있었는데 이는 650°C라는 높은 온도에 의한 열응력 발생으로 기판이 견디지 못하여 휘어져 버리고 이로 인해서 roughness가 증가하여 박막의 고른 성장을 억제하였기 때문이다. 박막의 미세구조와 결정입자들의 크기는 강유전체의 분역구조를 변화시켜 유전특성에 변화를 주게 되므로¹⁶⁾ 입자들이 성장하지 못하는 450°C의 낮은 열처리온도와 과대응집된 650°C에서 열처리한 박막의 경우 유전특성에 좋지 못한 결과를 나타내리라는 것을 쉽게 예측할 수 있다. SEM 단면 사진 결과, 550°C에서 열처리한 경우 박막의 두께는 0.8 μm 정도였으며 이는 ellipsometer로 측정된 값과 차이가 없었다. 또한, 단면의 미세구조로 보아 박막은 선택적 배향성을 갖고 epitaxial하게 성장한 것이 아니라 random한 형태의 다결정체인 것으로 사료되며, 이 온도까지는 뚜렷한 계면과의 반응이 일어나지 않는 것으로 보인다.

Fig. 7은 PbTiO₃ 박막의 전자탐침 미세분석장치(EPMA) 분석결과이다. 특성 X-선 에너지의 크기는 원소의 종류와 원자의 전자각들간의 천이의 종류에 따라 고유하게 정해져 있으므로 이 특성 X-선 에너지의 크기를 측정하면 시편을 구성하는 원소의 종류를 알 수 있다. 원자번호가 큰 원소일수록 특성 X-선의 발생확률이 높

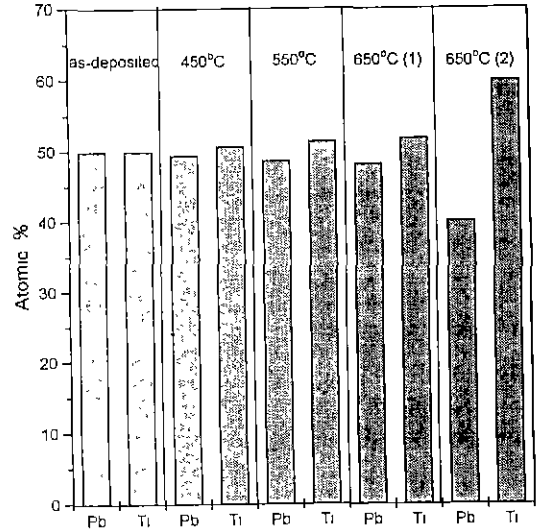


Fig. 7. EPMA of the PbTiO₃ thin films coated on ITO/glass substrate and heat-treated at various temperature.

아지므로 본 연구에서와 같이 원자번호가 높은 금속 원소들간의 정량비 분석의 경우 오차의 확률이 비교적 낮다. EPMA 분석결과 박막과 기판계면에서의 Pb : Ti 비율은 as-deposited의 경우 50 : 50으로 정확한 화학양론적 수치를 보였으며, 450°C에서 열처리한 PbTiO₃ 박막의 경우는 Pb : Ti의 비가 49.385 : 50.615, 550°C에서 열처리했을 때는 Pb : Ti의 비가 48.630 : 51.370로 Pb의 휘발이 거의 없었다. 그러나 650°C에서 열처리한 PbTiO₃ 박막의 Pb양은 앞의 SEM 사진에서의 (1)의 위치와 (2)의 위치가 현저하게 달랐는데, (1)의 경우는 48.196 : 51.804로 앞의 결과와 거의 유사하게 나타났지만 (2)의 경우는 40.051 : 59.949로 많은 양의 Pb가 휘발되었음을 나타내었다. 이는 앞의 미세구조의 결과와 마찬가지로 연화점을 넘어선 높은 온도에서는 ITO/glass 기판이 열응력 때문에 휘어져버리고 표면상태도 매우 불균일하고 불안정한 상태가 되어 박막이 고르게 성장하는 것을 억제했기 때문이라고 사료되며, 줄 특성 자체가 아무리 우수하다고 할지라도 기판의 특성을 고려하지 않으면 박막의 물성이 현저히 저하됨을 나타낸다. 이상의 결과로부터 ITO/glass 기판은 550°C에서는 상대적으로 확산되거나 휘발된 Pb의 양이 적고 미세구조도 균일하며 Pb계 강유전성 박막의 증착에 적당하나 그 이상의 온도에서는 국부적인 Pb의 휘발 및 기판의 warpage현상 등으로 사용하기에 부적합함을 알 수 있었다.

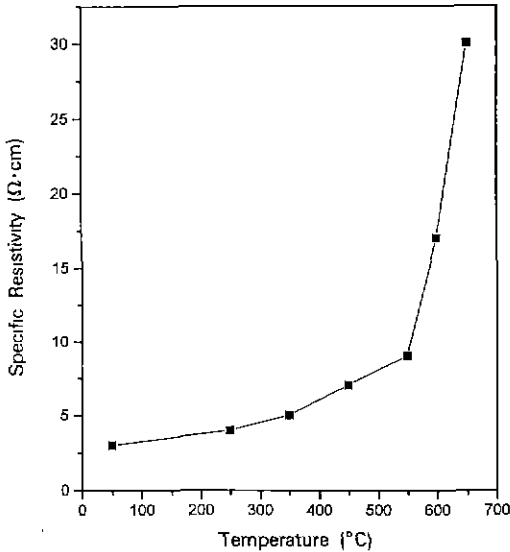


Fig. 8. Specific resistivity of the ITO layer on glass for 30 min. heat-treated at each annealing temperature.

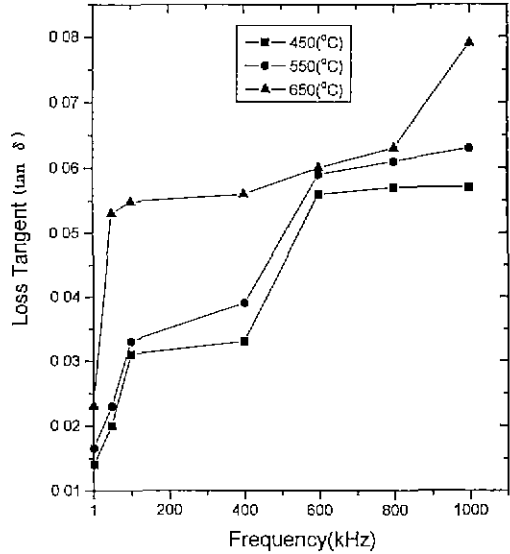


Fig. 10. Loss tangent vs. frequency for PbTiO₃ thin films post-annealed at various temperature.

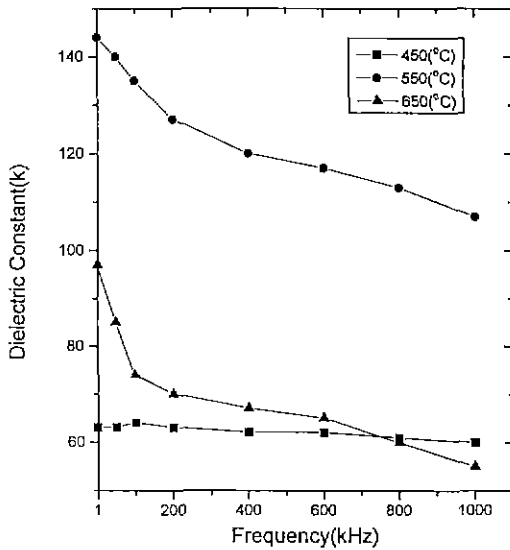


Fig. 9. Room temperature dielectric constant vs. frequency for PbTiO₃ thin films post-annealed at various temperature.

3.5. 전기적 특성

Fig. 8은 ITO/glass 기판의 열처리 온도변화에 따른 resistivity 변화를 나타낸 것이다. 550°C까지는 resistivity가 완만하게 증가하다가 600°C에서는 18 Ω·cm, 650

°C에서는 30 Ω·cm로 초기 3 Ω·cm값의 10배 이상으로 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 이들 현상의 주요 요인은 ITO/glass 기판의 conduction mechanism¹⁷⁾으로 설명이 가능한데, 높은 온도의 열처리에서는 ITO/glass 기판이 열응력을 견디지 못하여 warpage 현상이 일어나고 SnO₂가 grain boundary에 segregate되며 이로 인해 mobility가 감소되고 따라서 electrical conduction을 방해하게 된다. 그러므로, 높은 온도로 열처리시킨 경우의 conductivity 감소를 고려해 볼 때, 실제 응용가능한 ITO/glass 기판위에서의 insulating film의 열처리 온도는 550°C를 넘어서는 안된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 450°C, 550°C, 650°C의 각 온도에서 열처리한 PbTiO₃ 박막의 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실값이다. 주파수가 증가함에 따라 전반적으로 유전손실의 증가와 더불어 유전상수값이 감소하고 있으며 이는 기판이 불안정한 650°C에서 열처리한 경우에 더욱 심했다. 유전상수는 입자들이 균일하게 성장한 550°C에서 가장 우수한 값을 나타내었으며 1 kHz에서 144 정도였다. 이와같은 결과는 앞에서 언급한 박막의 결정 입자 크기 및 균일성이 유전특성에 미치는 영향에 대한 해석과 잘 일치하고 있다. 유전손실은 perovskite 단일상을 형성하지 못하고 입자성장을 관찰할 수 없었던 450°C의 열처리 경우가 가장 낮았으며 550°C와는 그다지 큰 차이가 없었지만, 650°C에서는 낮은 주파수 대역에서도 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 유전손실의 경

우는 전극과 박막의 접촉영역에서의 계면반응에 크게 좌우되므로¹⁸⁾ 온도가 낮은 경우가 반응발생 확률이 작기 때문에 더 우수한 값을 나타내었으리라고 사료된다.

4. 결 론

ITO/glass 기판위에 제조된 강유전성 PbTiO₃ 박막의 특성에 대한 연구결과는 다음과 같았다.

1. 1몰의 DEA/TIP와 3몰의 water/TIP로 가수분해 및 증착할 반응속도를 제어함으로써 재현성있고 안정한 PbTiO₃ 코팅용 졸을 제조할 수 있었으며, 이 졸은 투명도나 점도의 뚜렷한 변화없이 2년 동안 안정한 상태로 보관할 수 있었다.

2. PbTiO₃ 박막의 결정구조는 열처리 온도에 의해서 크게 좌우되며, perovskite상은 500°C 이상에서 뚜렷하게 나타나다가 그 이상의 온도에서는 순수한 perovskite 단일상을 형성하였다. 그러나, ITO/glass의 연화점을 넘어선 650°C 이상에서는 ITO/glass 기판이 열응력에 의해서 심하게 휘어져 버리고 박막의 물성저하를 나타내었다.

3. 기판의 상태와 박막의 미세구조 분석결과 ITO/glass 기판은 550°C 보다 더 높은 온도에서 사용하기에는 부적합하며, PbTiO₃ 박막은 550°C의 열처리에서 가장 우수한 물성을 나타내었다. 유전특성에 영향을 주는 결정 입자의 크기 및 균일성은 기판의 안정성과 열처리온도에 의해 좌우되며 입자들이 심하게 응집되어 있고 기판이 불안정한 650°C의 높은 열처리에서는 전반적으로 유전특성이 현저하게 저하되었다. 가장 우수한 특성을 나타낸 550°C 열처리 후 PbTiO₃ 박막의 유전상수는 1 kHz에서 144였으며, 이때의 유전손실값은 0.0163이었다.

REFERENCES

1. M.E. Lines and A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Clarendon Press, Oxford, 599(1977).
2. L.H. Parker and A.F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64Mb and 256Mb DRAM," IEEE Circuits and Devices Magazine, 17-26(1990).
3. M.H. Francomb, "Ferroelectric Films and Their Devi-

- ces Application," *Thin Solid Films*, **13**, 413-433(1972).
4. C. Sanches, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65-76 (1988).
5. K.D. Budd, "Structure Evolution in Sol-Gel Derived Lead Titanate-Based Materials and Application to the Processing of Thin Dielectric Layers," Ph.D Thesis, Univ. Illinois at Urbans-Champaign (1986).
6. K.D. Gifford, H.N. Al-Shareef, S.H. Rov, P.D. Hven, O. Auciello and A.I. Kingon, "Microstructure and Electrical Properties of Very Thin PZT Films Deposited by in-situ Ion Beam Sputtering," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 191-196 (1992).
7. D.C. Bradley, R.C. Methrotra and D.P. Gaur, "Metal Alkoxide," Academic Press (1978).
8. Seung-Hyun Kim, H.K. Han, Y.J. Oh and C.E. Kim, "Preparation of PbTiO₃ Thin Films Using Metal Alkoxide and Diethanolamine Complexing Agent," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(5), 499-504 (1994).
9. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science," Academic Press, 787-797 (1990).
10. Sumio Sakka, "Rheology of Sols in the Sol-Gel Processing," *Sol-Gel Science and Thechnology*, 76-102(1989).
11. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel-Glass : 1. Gelation and Gel Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 345 (1987).
12. S.R. Gorkovich and J.B. Blum, "Crystallization of Amorphous PbTiO₃ Prepared by the Sol-Gel Process," *Ferroelectrics*, **62**, 189-194 (1985).
13. Y. Takahashi and K. Yamaguchi, "Dip Coating Conditions and Modifications of PbTiO₃ and PbZrO₃ Films," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3950-3955 (1990).
14. Y.J. Oh and H.J. Jung, "Sol-Gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(12), 943-952, (1991).
15. S.B. Desu, C.H. Peng and P.J. Schuele, "Size Effects in Sputtered PZT Thin Films," MRS Spring Meeting (1990).
16. D.L. Polla, C. Ye, P. Schiller and T. Tamagawa, "Applications of PZT and Related Thin Films in Piezoelectric Microsensors," *Mat. Res Soc. Symp. Proc.* (1992).
17. N.M. Tallan, "Ionic Conductivity and Electrochemistry of Crystalline Ceramics," *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, 463-488 (1983).
18. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," Gordon and Breach Science Publishers, 9-11 (1985).