

Sol-Gel 법에 의한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 제조 및 강유전 특성

논문
8-5-10

Preparation and Ferroelectric Properties of the $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Thin Film by Sol-Gel Method.

정장호*, 박인길*, 류기원**, 배선기***, 이영희*
(Chung Jang-Ho, Park In-Gil, Ryu Ki-Won, Bae Seon-Gi, Lee Young-Hie)

Abstract

In this study, $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramic thin films were fabricated from an alkoxide-based by Sol-Gel method. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ stock solution was made and spin-coated on the Pt/SiO₂/Si substrate at 4000[rpm] for 30[sec.]. Coated specimens were dried at 400[°C] for 10[min.]. The coating process was repeated 6 times and then heat-treated at 500~800[°C] and 1 hour. The final thickness of the thin films were about 4800[Å].

The ferroelectric perovskite phases precipitated under the sintering of 700[°C] for 1 hour.

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films sintered at 700[°C] for 1 hour showed good dielectric and ferroelectric properties.

KEY WORDS (중요용어) : $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramic thin films ($Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 세라믹 박막), Sol-Gel method (졸-겔법), Dielectric properties. (유전 특성), Ferroelectric perovskite phases (강유전 페로브스카이트 상)

1. 서 론

세라믹 박막의 제조 방법으로는 Sputtering, 진공 증착(Evaporation), 이온빔 증착(Ion Beam Deposition), 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), Sol-Gel법등이 있으며, 그중 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 단순성 등에서 여타의 제조 공정에 비해 유리하다.¹⁾

1985년 Budd등²⁾은 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여 $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT, PLZT박막을 제조하였으며, 1989년 R. W. Schwartz등³⁾은 가수분해 및 산, 염기의 첨가가 박막의 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였으며, 1993년 N.Touge등⁴⁾은 용액 안정화제로 acetylacetone을 첨가하여 완전한 페로브스카이트 구조의 박막을 얻었다. 1994년 T.

Yonezawa등⁵⁾은 과잉 Pb를 첨가하여 균질한 박막을 얻는등 Sol-Gel법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 조성 변태 상경계 부근에 위치한 조성들이 우수한 유전적 특성을 나타낸다는 보고를⁶⁾ 근거로 하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성을 선택하였으며, Sol-Gel법을 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ stock solution을 제조한 후, 촉매(HNO₃)와 용액 안정화제(acetylacetone)를 첨가하고 부분 수화하여 0.3M의 coating solution을 제조하였다. 제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 spin-coating하여 박막을 형성한 후, 제조 조건에 따른 구조적 및 강유전 특성을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate trihydrate [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$], Zirconium n-propoxide [$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$], Titanium isopropoxide [$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125 [°C]인

* : 광운대학교 전자재료공학과
** : 여주전문대학 전자과
*** : 시립인천대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 2월 1일
심사완료 : 1995년 5월 27일

2-methoxyethanol (2MOE) [$CH_3OCH_2CH_2OH$] 를 사용하였다. 먼저 시료를 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성식에 따라 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다.

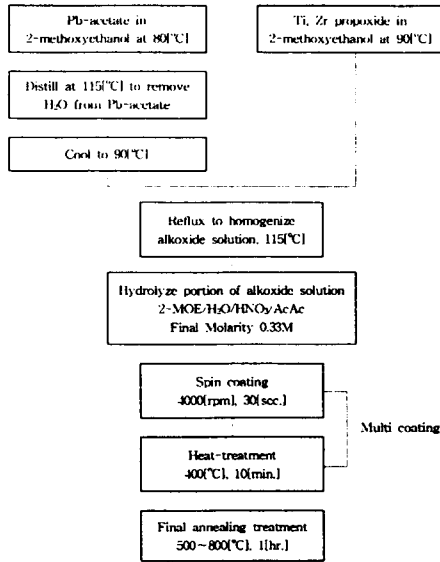


그림 1. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 제조 공정
Fig. 1. Fabrication process for $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films.

Coating solution의 최종농도는 0.3M(molar)로 조절하였으며, coating solution의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter(German Science 4225)를 장착하여 제거하였다. 형성된 박막은 직경 250um의 마스크로 금(Au)전극을 진공증착(thermal evaporation)하여 상부전극을 부착한 후, 제반특성을 측정하였다. 그림 2는 제작된 PZT 박막소자의 단면도이다.

2-2.. 측정

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Sol의 가열중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하여 박막의 제조조건 및 특성 변화를 조사하기 위해 DTA/TGA(STA1500, Stanton) 등의 열분석 실험을 하였으며, SEM(535M, Philips), XRD (X-ray generator, D/ MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 소성온도에 따른 구조적 특성을 관찰하였다.

소성 온도에 따른 상온에서의 유전상수는 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 이용하여 1[kHz]에서의 정전용량을 측정한 후, IRE규정⁷⁾에 따라 계산하

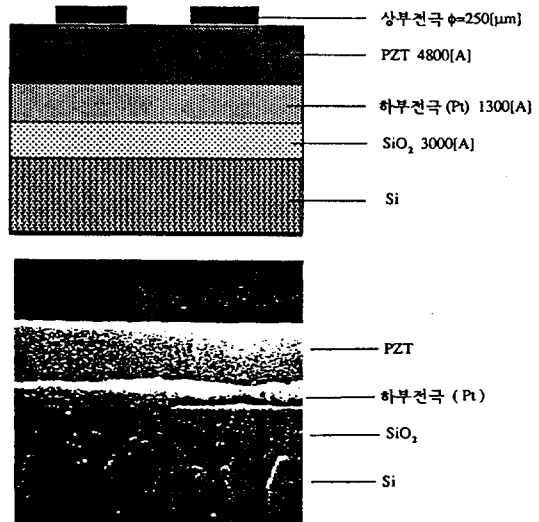


그림 2. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 단면도
Fig. 2. Cross-section of the $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin film.

였으며, Sawyer-Tower회로를 이용하여 이력곡선을 측정한 후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다. 이때 function generator를 source로 하여 1[kHz], 7.6[V]의 정현파를 인가하면서 4.7[nF]의 표준 캐패시터를 연결하여 이력곡선을 측정한 후, 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 4000[rpm]에서 30초간 spin-coating하였으며, 400[°C]에서 10분간 건조하고 500~800[°C]에서 1시간 소성하여 박막을 형성하였다. coating회수는 6회로 하였으며, 이때 막의 두께는 4800[A] 정도였다.

그림 3은 30[°C]에서 750[°C]까지 온도변화에 따른 시차열분석(DTA) 및 중량열분석(TGA) 실험 결과이다. 중량손실을 동반한 100[°C]부근의 흡열피크는 흡착수분의 탈수 및 용매 휘발에 기인한 것이며, 302[°C]부근의 흡열피크는 잔류 유기불순물의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 490[°C]부근과 660[°C]부근의 작은 발열피크는 각각 pyrochlore상의 생성 및 pyrochlore상에서 perovskite상으로의 상전이가 일어나는 온도로 생각된다.

그림 4는 500~800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 X-선 회절모양이다. 500[°C], 600[°C]에서 소성한 박막의 경우 반응이 불완전하여 미반응 물질 및 pyrochlore상이 관찰되었으나, 소성 온도가 증가함에 따라 perovskite상이 생성되기 시작하여 700[°C]

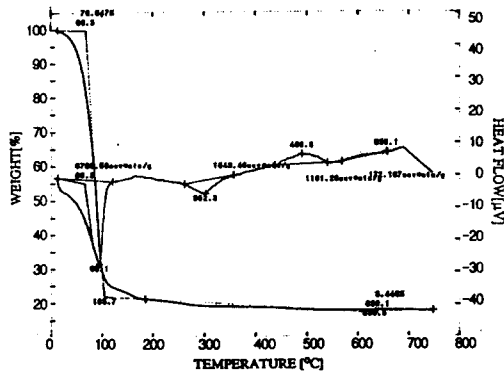


그림 3. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ stock solution의 시차열 분석 및 중량열분석

Fig. 3. DTA and TGA pattern in the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ stock solution.

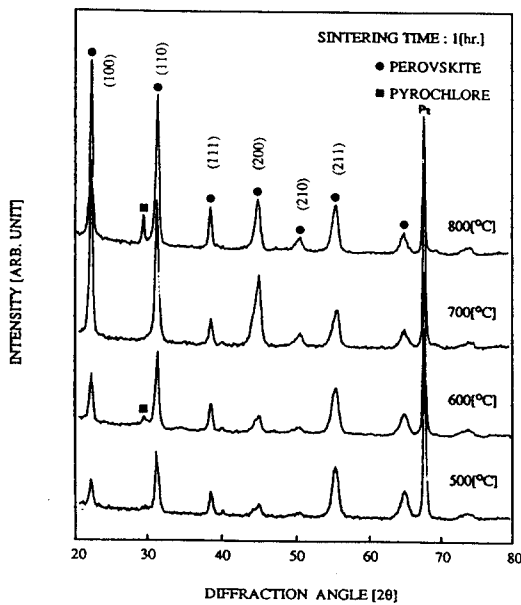


그림 4. 소성 온도에 따른 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 X-선 회절모양

Fig. 4. X-ray diffraction of the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film with sintering temperature.

에서는 perovskite상이 형성됨을 알 수 있었다. 800 [°C]에서의 이차상은 과잉 소성에 기인하여 생성된 화학적 조성비가 맞지 않는 PZT로 사료된다.

사진 1은 500~800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 SEM사진이다. 소성 온도가 증가함에 따라 검은 부분의 페로브스카이트상의 round sphere(rosette) 구조가 성장하고 흰 부분의 비정질, 미반응 물질 및

pyrochlore상이 감소하는 경향을 나타내었으며, 700 [°C]에서 소성한 박막의 경우 이차상이 없는 직경 2[μm]정도의 round sphere(rosette)구조가 관찰되었다. 800 [°C]에서 소성한 경우 과잉소성으로 인한 하부전극으로의 Pb 확산 및 표면에서의 Pb의 휘발에 기인하여 막의 표면이 불균일해졌다.

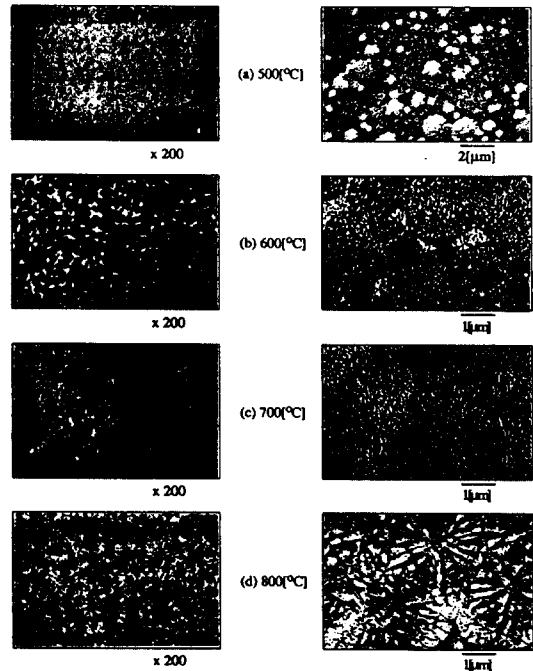


사진 1. 소성 온도에 따른 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 표면사진

Photo.1. Photographs of the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film with sintering temperature.

그림 5는 소성 온도에 따른 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700[°C]에서 1시간 소성한 경우로 확인되었으며, 상온에서의 유전상수는 2133으로 최대값을 나타내었다. 이는 사진 1에서와 같이 소성 온도가 증대함에 따라 페로브스카이트상의 round sphere(resette) 구조가 성장하여 유전상수가 상대적으로 작은 비정질, 미반응물질 및 pyrochlore상등 이차상의 면적이 감소함에 기인한 것이며, 800[°C]에서는 과잉 소성에 기인하여 생성된 화학적 조성비가 맞지 않는 PZT에 기인하여 유전상수가 감소한 것으로 사료된다. 유전손실은 전 조성에서 2.2[%]이하의 양호한 특성을 나타내었다.

사진 2와 그림 6은 소성 온도에 따른 이력곡선

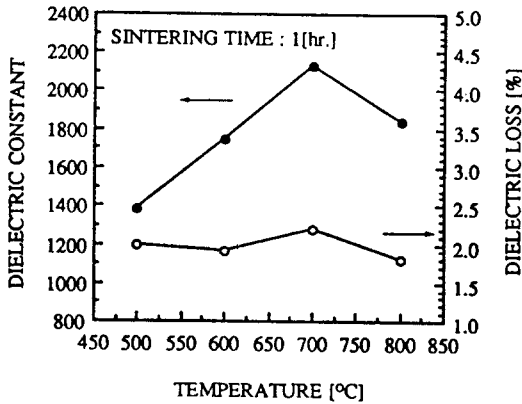


그림 5. 소성 온도에 따른 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 유전 특성

Fig. 5. Dielectric properties of the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film with sintering temperature.

및 강유전 특성을 나타낸 것이다. 구조적 및 유전 특성에서 설명한 바와 같이 500[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 비정질, 미반응 물질 및 pyrochlore 상의 생성에 기인하여 낮은 잔류분극 및 항전계를 나타내었으나, 소성 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 700[°C]에서 1시간 소성한 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.80[μC/cm²], 17.2 [kV/cm]의 최대값을 나타내었다. 800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 경우 화학적 조성비가 맞지 않는 PZT의 생성에 기인하여 잔류 분극 및 항전계가 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적 및 강유전 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4000[rpm]에서 30초간 6회 코팅한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 두께는 4800[Å] 정도였다.
2. 700[°C], 1시간 소성한 경우 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 결정상은 round sphere(rosettes)구조의 페로브스카이트상으로 관찰되었다.
3. 700[°C]에서 1시간 소성한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]로 양호한 유전 특성을 나타내었다.
4. 700[°C]에서 1시간 소성한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.8[μC/cm²], 17.2 [kV/cm]의 최대값을 나타내었다.

참 고 문 헌

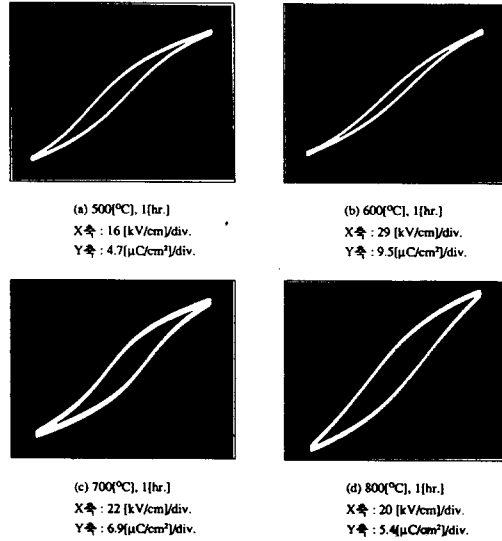


사진 2. 소성 온도에 따른 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 이력 곡선

Photo. 2. Hysteresis loop of the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film with sintering temperature.

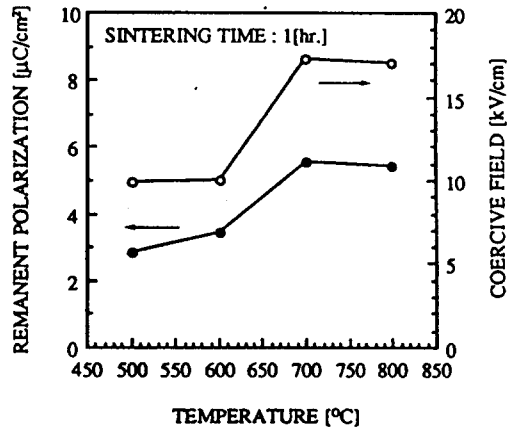


그림 6. 소성 온도에 따른 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막의 강유전 특성

Fig. 6. Ferroelectric properties of the Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film with sintering temperature.

1. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970
2. K.Budd, S.U.Dye and D.A.Payne, " Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT Thin Film ", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p 107, 1985

3. R.W.Schwartz, D.A.Payne, " The Effect of Hydrolysis & Acid & Base Addition on the Gel-to Ceramic Conversion in Sol Gel Derived $PbTiO_3$ ", MRS Symp. Vol. 180, pp. 335~340, 1990
4. N.Touge et al, "Preparation of $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Ferroelectric Thin Film by Sol Gel Process" J. Am. Ceram. Soc., vol. 74(1), pp. 67~71, 1993
5. T.Yonezawa, et al, "Surface Morphology of Lead-Based Thin Films and Their Properties ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 5196~5200, 1994
6. B. Jaffe et al, " Piezoelectric Ceramics ", Academic Press, 1971
7. " IRE Standard and Piezoelectric Crystals ", Proc. IEEE, Vol. 46, pp.764~778, 1958
8. Charles.D.E.Lakeman, " Factor Affecting the Sol-Gel Processing of PZT Thin Layer ", CT, Vol. 25 p. 413, 1992

저자소개



정광호

1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1990년 광운대학교 전자재료공학과(석사), 현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.



배선기

1950년 4월 9일생. 1976년 숭전대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사). 1989년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 인천대 공대 전기공학과 교수. 당 학회 학술이사.



박인길

1964년 2월 1일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1995년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사).



이영희

1950년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1985년-86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수. 당 학회 총무이사



류기원

1962년 2월 4일생. 1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 산업대학원 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사). 현재 여주전문대 전자과 조교수.