

졸-겔법에 의한 $(Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$ 박막의 강유전 특성

논문
11-2-10

Ferroelectric Properties of $(Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$ Thin Films by Sol-Gel Processing

김행구* · 정수태** · 이종현***

(Haeng-Koo Kim, Su-Tae Chung, Jong-Hyun Lee)

Abstract

The $(Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$ [PCT] thin films have been deposited by sol-gel processing on Si-wafer and ITO glass substrates. The crack-free films have been obtained by rapid thermal annealing at 700°C for 10 minute and characterized by XRD, SEM and electrical measurements. Their tetragonality c/a was 1.041 and grain size was 0.15~0.2 μ m. When the electrode system of sample was Au/PCT/ITO(MFM) and film thickness was 0.8 μ m, dielectric constant, dielectric loss and Curie temperature were about 149, 0.085 and 449°C at 10kHz, respectively. Spontaneous polarization P_s , remnant polarization P_r and coercive field E_c were about 5.29 μ C/cm², 4.15 μ C/cm² and 82kV/cm calculated by hysteresis loop.

Key Words(중요 용어) : PCT Thin Films(PCT 박막), Sol-Gel Processing(졸-겔법), Rapid Thermal Annealing(급속 열처리), MFM(급속-강유전체-급속), Hysteresis Loop(분극이력곡선)

1. 서 론

강유전체는 초전효과, 압전효과, 전기광학효과 등의 특성을 갖고 있으며, 적외선 센서¹⁾, 초음파 센서, 비휘발성 메모리²⁻³⁾, 공진자, 탄성 표면파(SAW) 소자⁴⁾, 음향광학 소자, 광학 스위치, 광학 디스플레이, 영상 축적 소자 등과 같은 여러 응용에 이용되고 있다. 특히 초전효과는 실온에서 동작되는 적외선 센서로 응용되고 있다. 현저한 초전성을 나타내는 재료로는 TGS, $PbTiO_3$, $LiTaO_3$, $Pb_5Ge_3O_{11}$, PVDF 등의 물질군이 있다. 그러나 이들 강유전체가 적외선 센서 재료로 광범위하게 이용하려면 큐리온도가 실온보다 상당히 높아야 하고 화학적으로 안정해야 한다. 다행히 강유전체 물질중에서 $PbTiO_3$ [PT]는 큐리온도 T_C 가 490°C로 높고 유전상수 ϵ_r 는 100 정도로 작으며 자발분극 P_s 는 75 μ C/cm²로 다른 강유전체에 비하여 큰 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁶⁾ 그러나 순수

한 PT 세라믹스 제조 공정에서 Pb의 휘발성과 tetragonality($c/a = 1.064$)가 크기 때문에 냉각시 내부 응력에 의해 큰 수축이 생기므로 미세한 균열이 발생한다.⁷⁾ 그러므로 첨가제가 없는 순수 PT 세라믹스의 소결은 매우 어렵다. 그렇지만 PT 박막은 이러한 문제를 해결하는 방법으로 잘 알려져 있다.

박막을 제조하기 위한 많은 연구가 행해졌는데 초기 단계에서는 주로 진공 증착법이 사용되었으나 최근까지는 박막 형성 기술의 발달로 sputtering법, CVD법 등이 사용되었다. 그러나 이 제조법들은 고가의 장비, 복잡한 화학 반응, 높은 반응 온도, 최적 특성을 위한 성분비의 조절이 어렵고 소자 특성의 불균일 등의 단점이 있다. 특히 다성분 산화물 박막을 형성할때는 화학양론적으로 성분을 제어하는 것이 매우 어렵다. 이러한 제조 기법의 문제점들에 대한 해법이 졸-겔법이다. 이 졸-겔법의 장점을 살펴보면, 제조된 용액은 고순도이며 소결 온도가 낮고 증착된 박막은 매우 순수하고 균질하다. 또한 화학양론적으로 조성을 쉽게 제어할 수 있으므로 막의 최적 특성을 구하기가 매우 쉬우며 형상이 복잡하거나 큰 기판에도 쉽게 코팅할 수 있다. 그리고 단순한 장치를 사용하므로 제조 원가가 저렴하다. 이러

* : 양산전문대학 사무자동화과
(경남 양산시 명곡동 산 105-1, Fax:0523-385-2662)
** : 부경대학교 전자공학과
*** : 동아대학교 전자공학과
1997년 9월 3일 접수, 1997년 11월 18일 심사완료

한 이유 때문에 최근에는 졸-겔 스프인 코팅법에 의한 강유전체 박막 제조가 주목받고 있다.⁸⁻⁹⁾ PT의 초전 특성을 개선하기 위해 La와 Ca를 첨가하는데, La를 첨가한 sputtering법과 졸-겔법에 의한 (PbLa)TiO₃ [PLT]의 강유전 특성과 초전특성은 많이 보고되었다.¹⁰⁻¹²⁾ Ca를 첨가한 (PbCa)TiO₃의 경우 세라믹스나 sputtering법에 의한 강유전성과 초전특성은 보고 되었으나¹³⁻¹⁴⁾ 졸-겔에 의한 (PbCa)TiO₃ 박막의 미세구조와 강유전 특성에 대한 보고는 찾지 못했다. 따라서 본 연구에서는 PT의 초전특성을 개선하여 초전 적외선 검지기에 적합한 (PbCa)TiO₃ 박막을 만들기 위하여 Si-wafer와 ITO 유리에 졸-겔 스프인 코팅법으로 크랙이 없는 (Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ 박막을 제조하였다. (Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ 박막의 반응상태와 미세구조를 검토하였고 또한 강유전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1) 용액 및 박막 제조

(Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ 전구체 용액을 제조하기 위한 출발 원료는 Lead acetate trihydrate (Pb(C₂H₃O₂)₂ · 3H₂O), Calcium nitrate tetrahydrate(Ca(NO₃)₂ · 4H₂O), Titanium isopropoxide (Ti(OC₃H₇)₄, Ti(O-i-Pr)₄)을 사용하였다. 용매는 2-Methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH, ROH), 촉매는 질산(HNO₃) 그리고 박막의 균열을 방지하고 박막 표면의 매끈함을 향상시키기 위해 Ethylene glycol(HOCH₂CH₂OH)를 사용하였다. 이때 소결시 Pb의 휘발을 보상하고 전기적 특성을 높이기 위해 Pb를 3mol% 과잉 첨가하였다. 전구체 용액을 제조하는 과정에서 공기중의 수분과 반응하는 것을 방지하기 위해 질소 분위기하에서 교반하면서 작업을 행하였다. Pb(Ac)는 80℃ 부근에서 ROH에 용해되었고, 결정수와 부산물을 제거하기 위해 120℃에서 30분동안 가열하였다. 이 용액에 Ti(O-i-Pr)₄을 혼합하여 120℃에서 2시간동안 환류한 후 반응 부산물을 제거하였다. 이때 제조된 용액은 0.9PbO-TiO₂ 용액이었다. 동일한 방법으로, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O에 포함된 결정수와 부산물을 제거한 0.1CaO 용액을 제조하였다. 제조된 0.9PbO-TiO₂ 용액은 PbO 때문에 금색을 띤 투명한 노란색이고 CaO 용액은 무색 투명하였다. 제조된 이 두 용액을 혼합하면 서로 반응하여 침전물이 생기므로 각각의 시약병에 보관하였고, 24시간 이상 충분히 숙성시킨 후 두 용액을 혼합하여 1M (Pb_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ [PCT] 전구체 용액을 제조하여 박막을 제조하는데 사용하

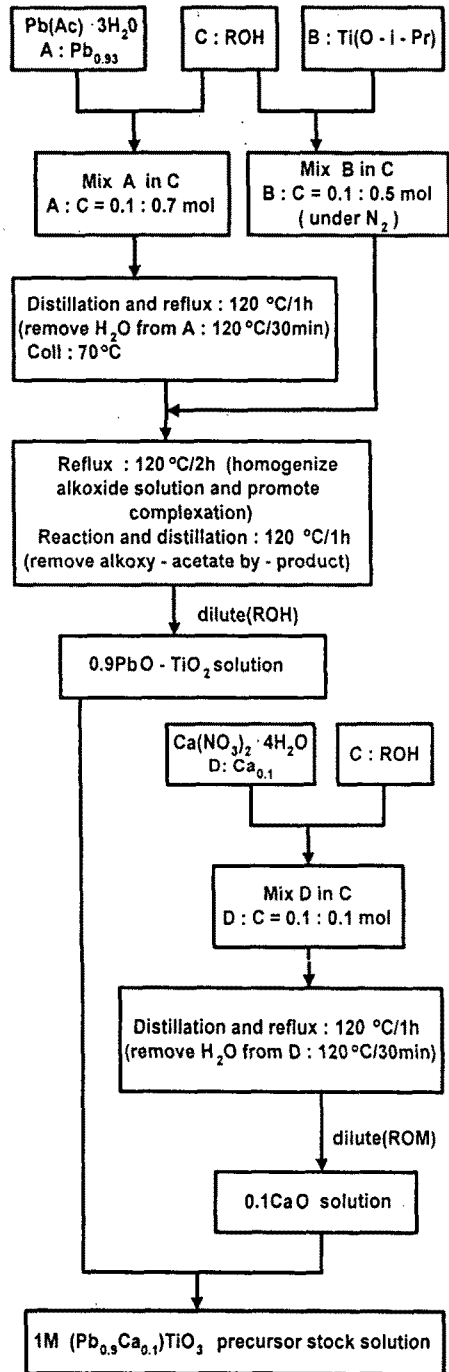


그림.1. 졸-겔법에 의한 PCT 전구체 용액의 제조 공정.

Fig. 1. Process of PCT precursor stock solution by sol-gel.

였다. 이러한 제조 공정은 그림 1에 상세하게 나타내었다. 가수분해 용액은 증류수(0.1mol/PCT), 질산(0.02mol/PCT), Ethylene glycol(0.1mol/PCT), ROH를 혼합하여 제조하였다. 코팅용 겔용액을 만들기 위해서 1M의 PCT 전구체 용액과 가수분해 용액을 1:3의 부피로 혼합해 이 용액들이 잘 혼합되도록 초음파 세척기에서 1분간 섞어 부분 수화된 0.25M 농도의 PCT 코팅용 겔용액을 제조하였다. 수화 과정에서 생긴 부유물과 불순물을 0.2 μ m의 Syringe Filter(Nylone)로 제거한 후 용액을 기판에 적하하였다. 막의 두께를 균일하게 만드는 장점을 가지고 있는 스핀 코팅법을 이용하여 3000rpm에서 10초간 회전시켜 박막을 형성하였다. 이때 사용한 스핀 코터는 KYOWA RIKEN K-359SD-1이었다. 본 실험에서 박막의 결정화와 미세구조를 관찰하기 위해서 Si-wafer를 사용하였고, 강유전 특성을 측정하기 위해서 하부전극의 두께가 2000Å인 ITO 유리를 사용하였다. 1회 코팅한 후 Hot-plate에서 수분의 증발과 용매의 휘발을 위해 150°C에서 5분간 건조하였고 또 유기물 연소를 위해 400°C에서 5분간 건조하였다. 이러한 과정을 10회 반복한 후 700°C에서 10분간 공기중에서 급속 열처리하였다. 그 결과 크랙이 없는 양호한 박막을 제조하였다.

2-2) 분석 및 강유전 특성 평가

TG/DTA(MAC SCIENCE)와 FT-IR(BRUKER, IFS66/S)로 PCT 겔분말의 반응상태를 살펴 보았고, 박막의 결정구조는 XRD(RIGAKU, D/MAX-2400)로 분석하였다. 그리고 박막의 미세구조는 SEM(HITACHI, S-2700)으로 관찰하였다.

시편의 강유전 특성을 측정하기 위해 ITO 유리에 박막을 코팅한 후 상부전극을 부착하였다. 상부전극은 두께가 약 2600Å이고, 전극 면적은 0.25mm²인 금을 DC Magnetron Sputter로 증착하여 Au/PCT/ITO의 MFM(metal ferroelectric metal)구조인 capacitor를 제작하였다. 이 시편의 정전용량 C, 유전손실 tan δ , 큐리온도 Tc 그리고 C-V 특성은 Low Frequency Impedance Analyzer(HP4192A)로 측정하였다. P-E 분극이력 곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1) 박막의 구조 특성

그림 2(a)는 투명하고 연한 노란색을 나타내는 PCT 졸용액에 수분만을 첨가하여 바로 겔화시켰고,

(b)는 가수분해 용액을 첨가하여 겔화시켰는데, 이 겔화된 두 용액을 80°C의 건조로에서 24시간 건조시켜 얻은 건조 겔분말의 시차 열분석(TG/DTA) 결과를 나타낸 것이다. 여기서 온도 상승률은 10°C/min 이고 온도 범위는 100 ~ 600°C이었다. TG/DTA 분석 결과로 부터, 수분을 첨가한 겔분말 (a)에서 유기 성분들의 분해 온도는 293°C이고 결정화 온도는 474°C이었다. 가수분해 용액을 사용한 (b)의 경우 200 ~ 368°C 부근의 발열피크는 금속 유기 화합물의 분해와 CO₂, H₂O의 생성에 영향을 받은것이고, 490 ~ 512°C 부근의 발열피크는 잔류 유기물이 분해되면서 비정질 상태에서 페롭스카이트형 산화물로 전이되는 것으로 생각되므로 분해 온도는 368°C, 결정화 온도는 512°C이다. 그림2에서 가수분해 용액을 사용한 경우에는 가수분해 용액을 사용하지 않는 경우보다 넓은 온도에 걸쳐 용매의 분해 과정이 나타

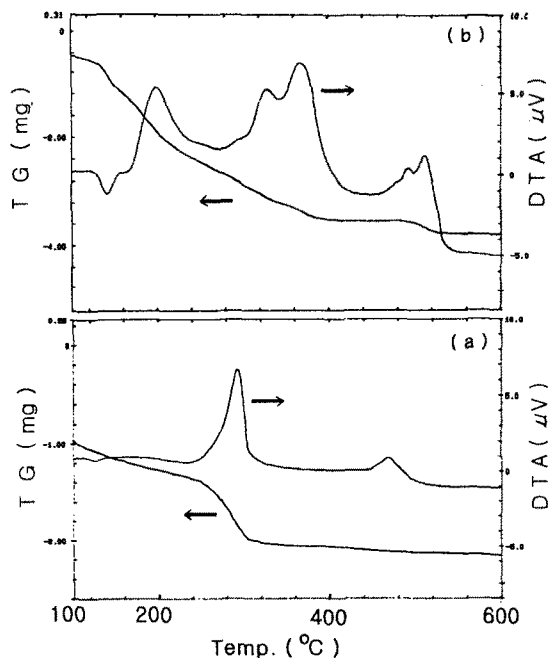


그림 2. 80°C에서 24시간 건조한 PCT 겔분말의 시차 열분석.

Fig. 2. TG/DTA of PCT gel powders dried at 80°C for 24h.

(a) uncatalyzed (b) with catalyzed

났다. 이는 용매의 분해 과정이 서서히 이루어지기 때문에 크랙이 없는 양질의 박막이 얻어진다고 생각

된다. 한편 Lee¹⁵⁾는 PT에 질산 촉매를 사용하여 질화시키면 분해 온도(330°C)는 낮아지고 결정화 온도(550°C)는 증가한다고 보고하였고, Lee 등¹⁶⁾은 PLT에 촉매를 사용하여 질화시키면 분해 온도(293°C)와 결정화 온도(454°C)모두 감소한다고 보고하였다. 그러나 촉매를 사용한 본 실험의 경우에는 분해 온도와 결정화 온도가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로부터, 수분과 용매 ROH의 휘발을 위한 건조 온도는 150°C, 유기 화합물의 제거를 위한 분해 온도는 400°C를 선정하여 2단계의 건조 공정을 행하는 것이 박막의 치밀화와 균열을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 3은 젤분말의 유기물 분해를 알아 보기 위해 100°C의 건조로에서 24시간 건조하여 얻은 젤분말을 공기중에서 서로 다른 온도 즉 150°C, 400°C, 600°C에서 10분간 열처리한 PCT 젤분말의 적외선 흡광 분석(FT-IR)을 행한 결과이다. 150°C에서 열처리한 젤분말은 많은 유기물들의 신축 진동 피크가 관찰되고 있다. Yoon 등¹⁷⁾(PLT)과 Kim 등¹⁸⁾(PT)의 논문을 토대로 본 실험의 분석 결과는 다음과 같다. 즉, 3400cm⁻¹ 부근에서 넓은 H-OH 결합의 신축 진동 피크가 관찰되고, 2850 ~ 2930cm⁻¹ 영역에서 C-CH₃ 결합의 피크는 건조시 젤분말내에 잔류하고 있던 프로필 알콜(R-OH) 등의 용매가 휘발되는 것으로 생각되며, 1540cm⁻¹ 부근에서 acetate와 propoxy기의 반응으로 인해 형성된 C=O 결합의 피크가 관찰되고, 1384cm⁻¹ 부근의 C-O 결합의 피크는 acetate의 COO에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 또 1010 ~ 1060cm⁻¹ 사이에서 C-O 결합의 피크가 관찰되는데 이는 Pb, Ca, Ti의 반응에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 이들 결합의 유기물 피크 강도는 열처리 온도가 증가할수록 감소하였다. 400°C 이하에서 열처리한 경우 500 ~ 600cm⁻¹ 영역에서 증축합 반응으로 형성되는 M-O 결합의 신축 진동 피크는 관찰되지 않고 둥근 형태로 존재하였으나, 600°C에서 열처리한 경우에는 580cm⁻¹ 부근에서 산화물 형성에 의한 M-O 결합의 피크가 강하게 나타났다. 그리고 2400cm⁻¹ 부근의 CO₂ 피크는 600°C 열처리 온도에서도 존재하였다. 이는 소결시 미소 기공을 형성하는 원인이 된다고 하였다.¹⁷⁾ 본 실험의 FT-IR 특성은 PLT¹⁷⁾, PT¹⁸⁾의 FT-IR과 비슷한 경향을 나타내었다.

그림 4(a)는 100°C에서 24시간 건조로에서 건조하여 얻은 젤분말이고, (b)는 Si-wafer에 5회 코팅한 박막인데 각각 700°C에서 10분간 급속 열처리법으로 열처리한 PCT의 X-ray 회절 분석을 나타낸 것이다.

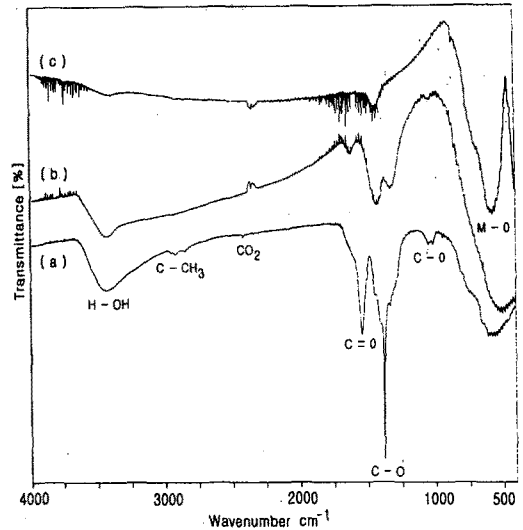


그림 3. 여러 온도에서 10분간 열처리한 PCT 젤분말의 적외선 흡광 분석.

Fig. 3. FT-IR spectra of PCT gel powders dried at different temperature for 10min ; (a) 150°C/10min , (b) 400°C/10min , (c) 600°C/10min

이 X-ray 회절 결과의 패턴에 있어서 많은 피크들이 존재하는데 이는 전형적인 다결정 물질의 tetragonal perovskite형 구조의 패턴이다. 젤분말의 제1피크는 $2\theta=31.4^\circ$ 인 (101)면에서, 제2피크는 $2\theta=39.1^\circ$ 인 (111)면에서 그리고 제3피크는 $2\theta=32.3^\circ$ 인 (110)면에서 나타났다. 그러나 Si-wafer에 코팅한 박막의 경우 제2피크는 $2\theta=22.7^\circ$ 인 (100)면에서 관찰되었다. Kim 등¹⁹⁾은 고온 소결시 (100)면 Si-wafer의 성장 방향에 영향을 받아 주피크가 (100)면이라고 보고하였다. 따라서 본 실험에서도 기관으로 (100)면인 Si-wafer를 사용하였으므로 Si-wafer의 성장 방향에 영향을 받아 (100)면이 제2피크로 성장된 것으로 생각된다. 졸-겔법에 의한 Milne 등²⁰⁾과 Lee 등¹⁶⁾의 XRD 결과 각각 PT와 PLT의 제1피크는 (101)면에서 나타난다고 보고하였는데 본 실험에서도 젤분말과 기관에 코팅한 박막에서 모두 동일하게 관찰되었다. 젤분말 (a)에서 $2\theta=29^\circ$ 인 (111)면에서 monoclinic 구조인 PbTi₃O₇ 구조와 $2\theta=37.7^\circ$ 인 (331)면, 49.7° 인 (440)면, 52.3° 인 (531)면에서 pyrochlore 구조인 cubic상이 존재한다. 그러나 기관상에 코팅한 (b)의 경우는 이들 구조가 거의 관찰되지 않았다. X-ray 회절 피크에서 perovskite상의 생성

물은 다음의 식으로 표현된다.

$$\% \text{ perovskite} = \frac{I_{pe}}{I_{pe} + I_{py}} \times 100 \quad [\%]$$

여기서 I_{pe} 는 perovskite상의 주피크의 회절강도이고 I_{py} 는 pyrochlore상의 주피크의 회절강도이다. PCT 겔분말인 경우의 % perovskite 생성률은 약 95% 정도이나 기판상에 코팅한 경우는 거의 100%이었다. 따라서 PCT를 박막화시키면 pyrochlore상을 억제하고 perovskite 결정상을 가진 박막을 얻을 수 있다.

한편 XRD 결과로 부터 tetragonality c/a 를 조사해 본 결과 겔분말의 c/a 는 1.059이고 박막의 경우는 1.041이었다. Yamaka 등¹⁴⁾은 sputtering에 의한 $(\text{PbCa})\text{TiO}_3$ 박막에서 Ca양이 증가할수록 c/a 가 감소한 이유는 Ca 이온이 Pb 이온을 점유하기 때문이라고 하였다. 본 실험의 c/a 는 단결정 PT ($c/a=1.064$)와 졸-겔에 의한 PT($c/a=1.043$)¹⁹⁾보다 작다. 이 c/a 의 감소는 Ca 이온과 Pb 이온은 동일한 2가의 원자가(Ca^{2+} , Pb^{2+})를 가지나, Goldschmidt의 이온반경을 고려하면 Pb의 이온반경은 1.32Å이고 Ca의 이온반경은 1.14Å이므로 Ca 이온반경이 Pb 이온반경보다 훨씬 작기 때문에 Ca 이온이 Pb 이온을

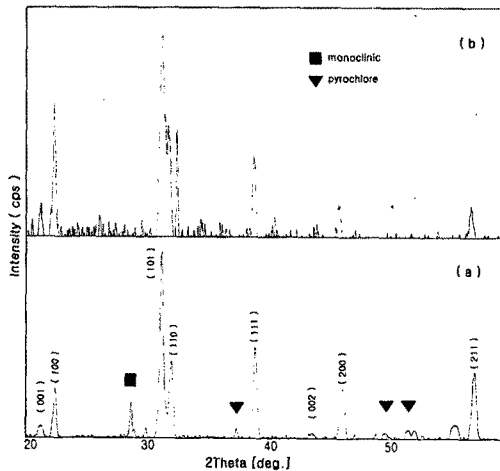


그림 4. 700°C에서 10분간 열처리한 PCT의 XRD 패턴.
Fig. 4. XRD patterns of PCT heat-treated at 700°C for 10min.
(a) gel powder ,
(b) PCT thin films coating on Si substrate

점유하기 때문으로 생각한다. Vest 등²¹⁾은 tetragonality의 값이 작으면 계면 에너지는 감소되고 열적 평형 상태에서 보다 안정하다고 보고하였다. PCT의 경우도 c/a 가 감소하였으므로 PT보다는 안정된 박막을 얻을 수 있다고 생각된다.

그림 5는 미세구조를 관찰하기 위해 Si-wafer에 0.25M 코팅용 겔용액을 10회 적층시킨 비정질 박막

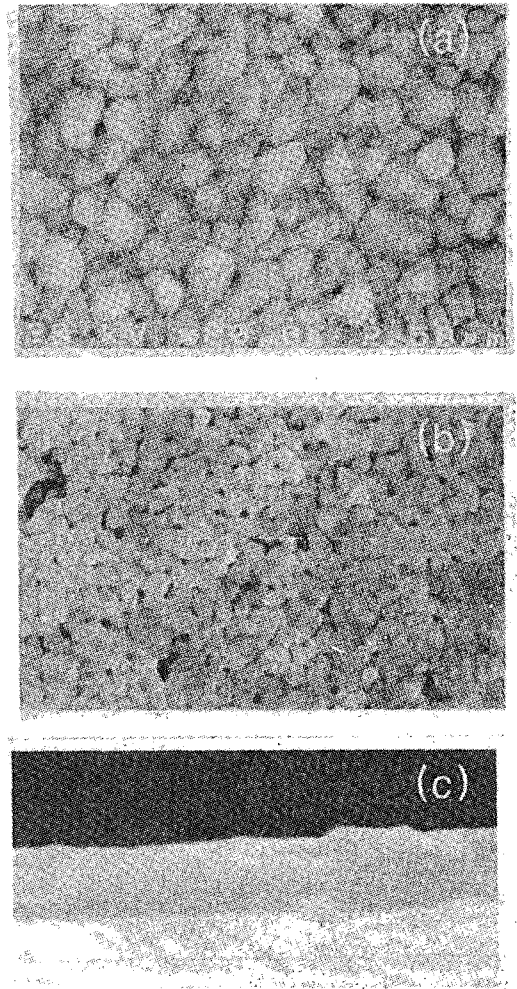


그림 5. Si 기판에 10회 코팅한 박막을 700°C에서 10분간 열처리한 SEM 사진.
Fig. 5. SEM photographs of surfaces of (a) PT and (b) PCT , (c) cross-section of PCT thin films with 10 coating on Si substrate heat-treated at 700°C for 10min.

을 700°C에서 10분간 열처리하였을 때 (a)는 PT 박막의 표면이고, (b)와 (c)는 각각 PCT 박막의 표면과 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다. 박막에 있어서 크랙들은 막 상태를 나쁘게 하므로 크랙이 생기지 않도록 하기 위해서 막은 연속적인 스펀 과정에 의해 서서히 형성시켜야 한다. PT 박막 표면 (a)에서 결정입자는 비교적 뚜렷하나 PCT의 (b)는 입자가 다소 작고 서로 연결된 것과 같은 산호 형태를 나타내었다. 이때 PT의 입경은 0.25 μm 이고 PCT의 입경은 0.15~0.2 μm 이었다. 그리고 10회 적층한 박막 단면의 두께는 0.8 μm 이고, 전반적으로 막의 두께는 균일하였다.

3-2) 박막의 강유전적 특성

MFM 구조를 가진 시료에서, PCT 박막의 강유전 특성은 다음과 같이 조사하였다.

상온에서 정전용량 C값을 측정하여 유전상수를 계산한 결과 10kHz일 때 유전상수 ϵ_r 은 149이고, 유전손실 $\tan \delta$ 는 0.085이었다.

그림 6은 주파수가 10kHz일 때 온도의 변화에 대한 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 시편에 5°C/min로 열을 가하면 유전상수는 449°C부근에서 최대 피크를 나타내다가 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 변곡점을 갖는다. 이 변곡점의 온도를 큐리온도라 하고 본 실험의 경우에서 큐리온도 T_c 는 449°C이었다. 졸-겔에 의한 PT의 T_c 는 PT 세라믹스($T_c=490^\circ\text{C}$)보다 높은 521°C라고 보고¹⁹⁾하였는데 본 실험에 있어서 T_c 가 PT보다 작은 이유는 Ca가 도핑되었기 때문이다. 이러한 경우는 PLT 박막에서도 비슷한 경향을 나타낸다.¹²⁾ 그리고 Ca이 10% 고용된 본 실험의 T_c 는 Ichinose등²²⁾이 보고한 단결정 PCT(Ca=0.1)의 478°C보다 조금 낮게 관찰되었다. 또한 Schwartz 등¹²⁾은 La 도핑량(0~25%)에 따라 T_c 는 감소하고 유전손실은 증가한다고 하였다. 본 실험의 PCT 박막에서도 PT보다 큐리온도가 감소하고 유전손실이 증가(PT의 유전손실은 0.01~0.02^{1,19)})한 것은 Ca이 도핑되었기 때문이다.

그림 7은 상부전극의 면적이 0.25mm²일 때 10kHz의 주파수에서 dc bias 전압을 -5V에서 5V까지 0.1V씩 변화시키면서 정전용량 C를 측정된 박막의 C-V 측정 결과를 나타낸 것이다. 순방향으로 전압을 인가하면 최대 피크는 오른쪽의 (+)영역으로 이동하고, 반대로 역방향의 전압을 인가하면 (-)영역으로 이동하여 전압차 $\Delta V=2.6\text{V}$ 가 생겼다. 이 전압차는 분극이력 곡선에서 기울기에 해당하므로 항전계에서 최대값을 갖는다. Lee 등¹⁶⁾은 졸-겔에 의한 PLT 박막의 C-V

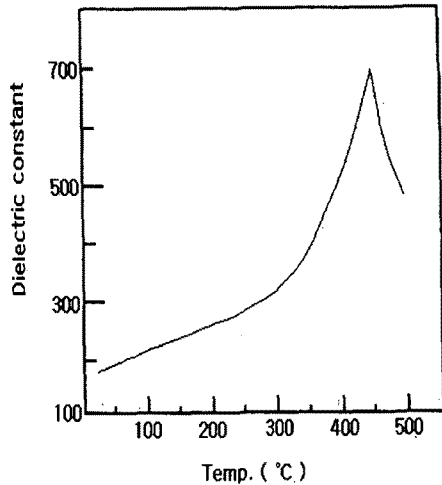


그림 6. PCT 박막 유전상수의 온도 의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of the dielectric constant of PCT thin films.

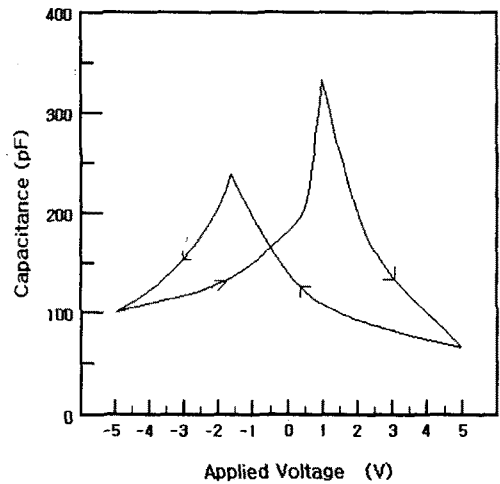


그림 7. PCT 박막의 C-V 특성.

Fig. 7. C-V characteristic of PCT thin films.

특성이 비대칭성을 나타내는데 이는 PLT와 하부전극 사이의 계면층 때문이라고 하였다. 또 Lee²³⁾는 PZT 박막의 C-V 특성에서 (+)와 (-)영역에서 최대 정전용량의 전압을 V_{C+} 와 V_{C-} 라 하면 $V_{C-} > V_{C+}$ 이다. 이는 박막 내부에 내부 전기장(built in field)이 존재하기 때문이라 하였다. PCT 박막에서도 C-V 특성은 비대칭성을 나타내고

$V_{C-} > V_{C+}$ 이므로 박막과 하부전극 사이에 계면층이 형성되었고, 박막 내부에 내부 전기장이 존재함을 알 수 있다.

그림 8은 700°C 에서 10분간 소결한 $0.8\mu\text{m}$ 박막에서 측정된 전형적인 P-E 분극이력 곡선을 나타낸 것이다. 이 분극이력 곡선은 100Hz에서 Sawyer-Tower bridge 회로와 RT66A 강유전체 측정장치에 의해 직접 측정하였다. 이때 인가된 전압은 5V이었다. 졸-겔로 제작된 PCT 박막은 분극처리를 하지 않아도 전형적인 분극이력 곡선이 관찰되었다. 일반적으로 PLT나 PZT 박막의 분극이력 곡선은 대칭적이고 루프의 끝이 예리하게 나타난다. 본 실험의 박막에서도 분극이력 곡선은 대칭성을 나타내나, 루프의 끝이 예리하게 진행하지 못하고 감소하는 것은 내부 손실이 크기 때문으로 생각된다. PCT 박막의 자발분극 P_s 와 잔류분극 P_r 은 각각 $5.29\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4.15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전계 E_c 는 $82\text{kV}/\text{cm}$ 이다.

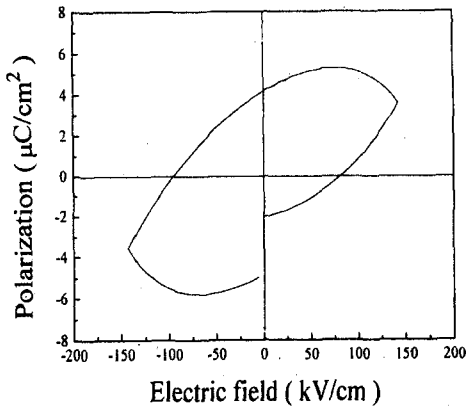


그림 8. PCT 박막의 분극이력 곡선.
Fig. 8. P-E hysteresis loop of PCT thin films.

그림 9는 상부전극의 면적이 0.25mm^2 인 PCT 박막에 dc 접압을 인가한것에 대한 누설전류 밀도를 나타낸 것이다. 여기서 누설전류 밀도는 dc 누설전류를 측정 후 계산한 값이다. 누설전류 밀도는 인가 전압이 1[V]일 때까지 급격히 증가하였으며, 이때의 값은 $1.1 \times 10^{-7} [\text{A}/\text{cm}^2]$ 이었다. Teowee등²⁴⁾은 PCT(10) 박막에 1[V]의 전압을 인가하였을 때 누설전류 밀도는 약 $1 \times 10^{-5} [\text{A}/\text{cm}^2]$ 을 나타내었다. 따라서 본 실험은 Teowee등이 보고한 값보다 훨씬 작았

으며, 다른 박막의 값들과 비교해 보면 PLT(28) 박막과 유사한 형태이다. 즉, PbTiO_3 는 $1 \times 10^{-6} [\text{A}/\text{cm}^2]$, PZT(50/50)는 $1 \times 10^{-8} [\text{A}/\text{cm}^2]$, PLT(28)는 $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7} [\text{A}/\text{cm}^2]$ 이다.

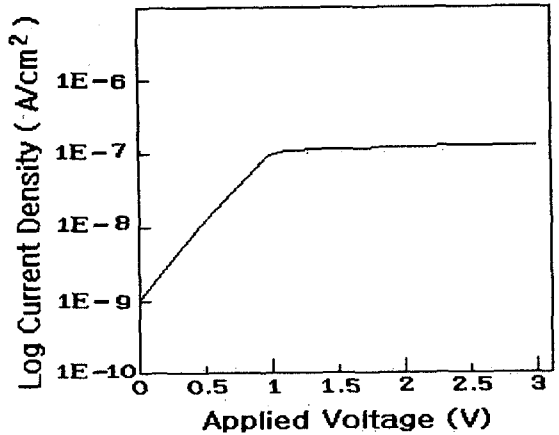


그림 9. PCT 박막의 인가 전압에 대한 누설전류 밀도.
Fig. 9. Current density - voltage characteristic of PCT thin films.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 PbTiO_3 에 Ca를 첨가한 $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$ 졸용액을 제조하였고, 코팅용 겔용액을 Si-wafer와 ITO 유리에 스핀 코팅법으로 10회 적층하여 700°C 에서 10분간 급속 열처리법으로 소결한 박막의 미세구조와 강유전 특성을 조사하였다.

겔분말의 결정화 온도는 512°C 이고 Si-wafer에 코팅한 박막의 c/a 는 1.041이었다. 급속 열처리한 PCT 박막은 크랙이 없었으며 입경은 PT($0.25\mu\text{m}$)보다 다소 작은 $0.15 \sim 0.2\mu\text{m}$ 이었다. 100Hz에서 유전상수는 149, 유전손실은 0.085이고 큐리 온도는 449°C 이었다. 분극이력 곡선으로부터 자발분극과 잔류분극은 각각 $5.29\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4.15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전계는 $82\text{kV}/\text{cm}$ 이었다.

참 고 문 헌

1. M.Okuyama and Y.Hamakawa, "Preparation and Basic Properties of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Films and Their Device Applications", *Ferroelectrics*, 63, pp.243, 1985.

2. S.K.Dey and R.Zuleeg, "Processing and Parameters of Sol-Gel PZT Thin Films for GaAs Memory Applications", Proceedings of the First Symposium on Intergrated Ferroelectric CMC-89 (Colorado, Spring1, March 31, 1989), pp.189-194, 1989.
3. D.Bondurant, "Ferroelectric RAM Memory Family for Critical Data Storage", *ibid.*, pp. 212-215, 1989.
4. V.K.Seth and W.A.Schulze, "Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers", *ibid.*, pp.175-184, 1989.
5. G.Shirane, R.Pepinsky and B.C.Frazer, "X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric PbTiO_3 ", *Acta Crystallogr.*, 9, pp.131, 1956.
6. V.G.Gavrilyachenko, R.I.Spinko, M.A.Martynenko and F.G.Fesenko, "Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate", *Sov. Phys.Solid State* 12, pp.1203, 1970.
7. Y.Matsuo and H.Sasaki, "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics", *J.Am.Ceram.Soc.*, 49(4), pp.229, 1966.
8. S.R.Gurkovich and J.B.Blum, "Preparation of Monolithic Lead Titanate by the Sol-Gel Process", *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 152-160, Edited by L.L.Hench and D.R.Ulrich. Wiley-Interscience, 1984.
9. K.D.Budd S.K.Dey and D.A.Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT and PLZT Thin Films", *Br.Ceram.Proc.*, 36, pp.107, 1985.
10. K.Iijima, R.Takayama, Y.Tomita and I.Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric and pyroelectric properties of lanthanum -modified lead titanate thin films", *J.Appl.Phys.*, 60(8), pp.2914, 1986.
11. R.Takayama, Y.Tomita, K.Iijima and I.Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films", *J.Appl.Phys.*, 61(1), pp.411, 1987.
12. R.W.Schwartz, B.A.Tuttle, D.H.Doughty, C.E.Land, D.C.Goodnow, C.L.Hernandez, T.J.Zender and S.L.Martinez, "Electrical Properties of Chemically Derived $(\text{Pb,La})\text{TiO}_3$ Thin Films", *Proceeding of the IEEE*, pp.254, 1991.
13. J.de Frutos, B.Jiménez, "Pure and calcium-modified lead titanate ceramics for pyroelectric sensors", *Sensor and Actuators A*, 32, pp.393, 1992.
14. E.Yamaka, H.Watanabe, H.Kimura, H.Kanaya, H.Ohkuma, "Structural, ferroelectric and pyroelectric properties of highly c-axis oriented $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin film grown by radio-frequency magnetron sputtering", *J.Vac. Sci.Technol.*, A6(5), pp.2921, 1988.
15. J.K.Lee, "Microstructural and Crystallizational Aspects of Sol Gel Spin Coated Lead Titanate Thin Films on a Silicon Substrate", Ph.D. Thesis, KAIST, 1991.
16. S.J.Lee, M.S.Jang, C.R.Cho, K.Y.Kang and S.K.Han, "Electrical Properties of Lead Lanthanum Titanate Thin-Film Capacitors Prepared by Sol-Gel Method", *Jpn.J.Appl. Phys.*, 34, pp.6133, 1995.
17. D.S.Yoon, S.W.Kim, J.M.Koo, Z.T.Jiang, B.S.Bae, W.J.Lee, K.S.No and S.H.Cho, "Effects of Drying Temperature on the Optical Properties of Solution Derived $(\text{Pb,Lu})\text{TiO}_3$ Thin Films", *J.Kor.Ceram.Soc.*, 1(4), pp.191, 1995.
18. S.H.Kim, C.E.Kim, H.J.Jung and Y.J.Oh, "Effects of Catalysts on Properties of Sol-Gel Derived PbTiO_3 Thin Film", *J.Kor.Ceram. Soc.*, 33(7), pp.793, 1996.
19. J.H.Kim, D.S.Paik and C.Y.Park, "Structural and Dielectric Properties of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Film Prepared by Sol-Gel Processing", *J.Kor.Ceram.Soc.*, 30(9), pp.695, 1993.
20. S.J.Milne and S.H.Pyke, "Modified Sol-Gel Process for the Production of Lead Titanate Films", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74(6), pp. 1407, 1991.
21. R.W.Vest, J.Xu, " PbTiO_3 Films from Metallo-Organic Precursors", *Proc. of 6th IEEE Intern. Symp. on Application of Ferroelectrics*, pp.374, 1986.
22. N.Ichinose and T.Komachi, "Synthesis of Ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Single Crystals", *Proceeding of the IEEE*, pp.94,1992.
23. S.J.Lee, "A Study on the Polarization Reversal and Fatigue in Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films", Ph.D.Thesis, Pusan Nation Univ., pp.85, 1997.