

Sol-Gel법으로 제조한 PbTiO₃ 강유전 박막의

구조적, 유전적 특성에 관한 연구

김제현^{*} 김준한 백동수 이두희 박창엽
연세대학교 전기공학과

A Study on the Structural and the Dielectric Properties of PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing

Jae-Hun Kim, Jun-Han Kim, Dong-Soo Paek, Doo-Hee Lee, Chang-Yub Park
Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

ABSTRACT

Ferroelectric lead-titanate thin films were fabricated by sol-gel processing. Sol-gel derived PbTiO₃ thin films crystallized into the expected tetragonal perovskite structure when heated to 600°C and above. The effects of annealing temperature on grain size made with SEM observation are reported. The films heated at 650°C for 30min showed a square-type hysteresis loop with P_r and E_c of 11.5μC/cm², 115kV/cm, respectively.

1. 서 론

PbTiO₃는 강유전성, 초전성, 그리고 압전성 등이 뛰어난 강유전체로 잘 알려져 있다. 이러한 특성을 지닌 PbTiO₃를 적외선 센서와 압전 트랜스듀서 등과 같은 디바이스에 응용하려는 연구가 진행되어 왔으나, 일반적으로 세라믹의 형태로 제작되었기 때문에 높은 동작 전압이 요구되어 실용화 되지는 못하였다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 강유전 박막의 제조 기술이 필요하게 되었다.

강유전 박막은 비휘발성 메모리, 탄성표면파 소자, 초전형 적외선 센서, 전기광학소자 등 응용 분야가 광범위하며, PVD(Physical Vapor Deposition), CVD(Chemical Vapor Deposition), Sol-Gel 등과 같은 다양한 기술로 제조할 수 있다 [1]. 이 중에서 특히, Sol-Gel법은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법과는 달리 설비가 간단하며, 조성 제어가 용이하고 균질의 막을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 저온 소성이 가능하다는 장점이 있다 [2].

따라서, 본 연구에서는 Sol-Gel법으로 PbTiO₃ 박막을 제조한 후, 소성 온도가 박막의 구조적, 유전적 특성에 미치는 영향을 조사하여 우수한 강유전 특성을 나타내는데 적절한 소성 온도의 범위를 설정하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

Blum과 Gurkovich 등의 논문을 참고하여 Pb-Ti Stock Solution 제조하였으며 [3], 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. 이때 소성 과정 중의 Pb휘발에 의한 pyrochlore상의 형성을 억제하기 위하여 10wt%의 Pb를 과잉 첨가하였다 [4]. 완성된 Solution을 H₂O와 HNO₃, 2-Methoxyethanol을 사용하여 만든 Hydrolysis Solution과 혼합하여 최종적으로 0.25M의 Coating Solution을 제조하였다.

Coating Solution을 Pt coated Ti/SiO₂/Si wafer 위에 입힌 뒤에 3500rpm의 속도로 30초간 spinning하였고, Coating을 마친 시편은 Hot plate를 사용하여 400°C에서 10분간 건조시켰다. 이와 같은 과정을 8회 반복하여 두께가 약 4500Å인 막을 입힌 후, 550°C~900°C범위에서 30분간 소성하였다.

온을 증착하여 막위에 직경 0.8mm의 전극을 설치하였고, 시편의 한쪽 끝을 cutting하여 실버 페이스트로 하부 전극과 접속되도록 하였다.

2.2 측정

소성 온도에 따른 결정 구조의 변화와 격자 상수 및 정방성을 측정하기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였으며, SEM을 사용하여 Grain의 크기를 측정하였다.

시편 각질에서의 정전 용량값을 측정한 뒤 평균하여 유전 상수와 유전 손실을 계산하였고, 유전 상수의 온도 의존성을 측정하였다. 또한, Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력 곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서 볼 때, 600°C 이상에서 소성한 모든 시편에서 Perovskite 구조가 형성됨을 알 수 있으며, 700°C 이상의 소성

온도에서 (100), (001) peak의 분리가 확실히 나타나고 있다. 소성 온도가 증가함에 따라서 정방성이 증가하였으며, 격자 상수는 $a = 3.947 \text{ \AA}$, $c = 4.073 \text{ \AA}$ 으로 약 1.03의 정방성비를 갖는다.

그림 3은 소성 온도의 변화에 따른 SEM 사진이다. (a)는 600°C에서 소성한 시편의 사진인데, Grain이 극히 미세하게 형성되어있는 것을 알 수 있다. (b)와 (c)는 각각 700°C와 800°C에서 소성한 시편의 사진으로서, 온도가 증가하면서 Grain이 성장하는 것을 확연하게 볼 수가 있다. 소성 온도에 따른 Grain size의 변화(그림 4)와 함께 유전 상수와 유전 손실의 변화를 그림 5에 나타내었다. 소성 온도가 증가함에 따라서 유전 상수값도 증가하는데, 이는 Grain의 성장에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 900°C 이상의 온도에서 소성한 시편에서는 박막이 전기적으로 short되었으며, 이는 Grain이 성장하면서 입자 사이의 기공이 Grain boundary로 이동하여 pin hole이 생기기 때문이라고 생각된다[5].

그림 6은 유전 상수의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다. 상온 부근에서 약 250의 값을 보이며 온도 상승에 따라 서서히 증가하다가 curie point에서 약 25000의 최대 유전 상수값을 갖는다. 상전이 온도는 약 520°C임을 알 수 있으며, 이는 bulk일 때(490°C) 보다 약간 높은 온도이다.

그림 7은 650°C에서 30분 소성한 시편의 이력 곡선으로서 항전계와 잔류 분극은 각각 115 kV/cm , $11.5 \mu\text{C/cm}^2$ 이다. 그러나, 800°C에서 소성한 시편은 이력 곡선 측정시 전압 상승 도중 절연 파괴 현상이 일어났는데, Grain boundary에 형성된 pin hole의 영향 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법으로 PbTiO_3 강유전 박막을 제조하여 소성 온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였고, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbTiO_3 박막의 결정 구조는 정방정계이며, Tetragonality는 Bulk일 때 보다 작은 약 1.03의 값을 나타내었다.
2. 상전이 온도는 약 520°C로, 이때 약 25000의 유전 상수값이 측정되었다.
3. 소성 온도가 증가하면서 Grain size와 유전율이 증가하였다.
4. 600°C~700°C의 소성 온도에서 우수한 강유전 특성을 나타내었다.
5. 이력 곡선은 Square type이었으며, 항전계와 잔류 분극은 각각 115 kV/cm , $11.5 \mu\text{C/cm}^2$ 으로 측정되었다.

참 고 문 헌

1. R. A. Roy, K. F. Etzold and J. J. Cuomo, "Ferroelectric Film Synthesis, Past and Present," MRS Spring Meeting 1990, Symposium Y.
2. K. D. Budd and D. A. Payne, "Sol-Gel Processing of Thin-Layer Dielectrics in Lead-Titanate-Based Systems," Int. Conf. Materials for Non-linear and Electro-optics, Cambridge, 1989.
3. J.B.Blum and S.R.Gurkovich, "Sol-Gel-Derived PbTiO_3 ," J.Mater.Sci., 1985, Vol.20, pp.4479-4483
4. M.Klee, R.Eusemann, R.Waser, W.Brand and H.van Hal, "Processing and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.2-0.75$) Films," J.Appl.Phys., 72(4), 1992.
5. S.A.Mansour and R.W.Vest, "The Dependence of Ferroelectric and Fatigue Behaviors of PZT Films on Microstructure and Orientation," Integrated Ferroelectrics, 1992, Vol.1, pp.57-69

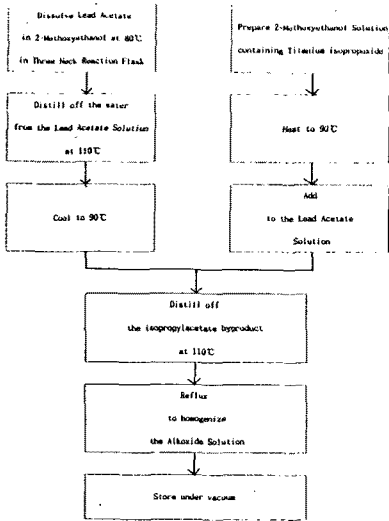


그림 1. Pb-Ti Stock solution의 제조 공정

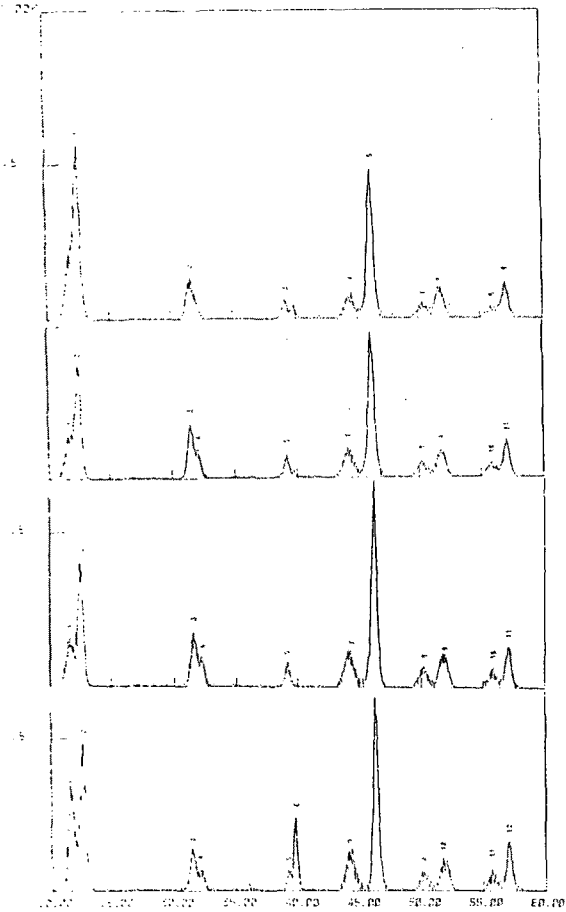


그림 2. 소성 온도의 변화에 따른 XRD pattern

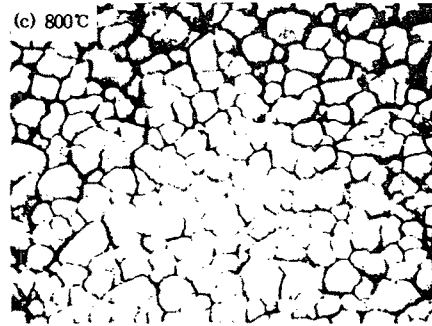
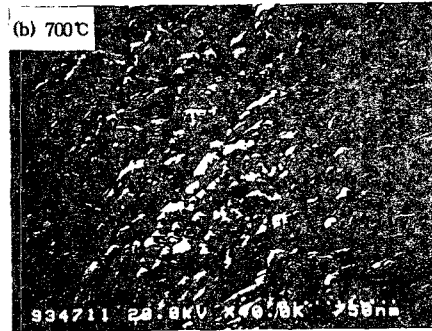
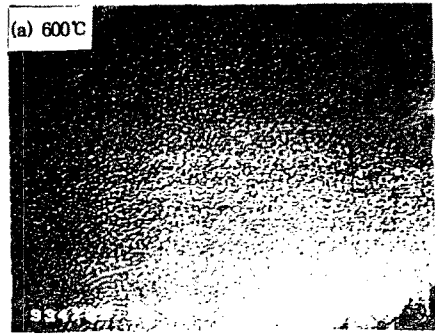


그림 3. 소성 온도의 변화에 따른 SEM사진

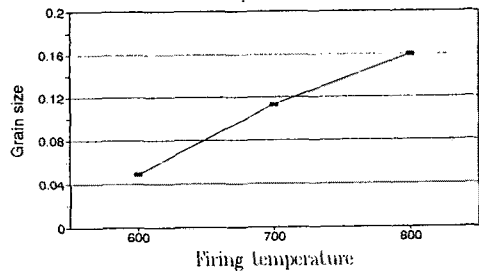


그림 4. 소성 온도의 변화에 따른 Grain size

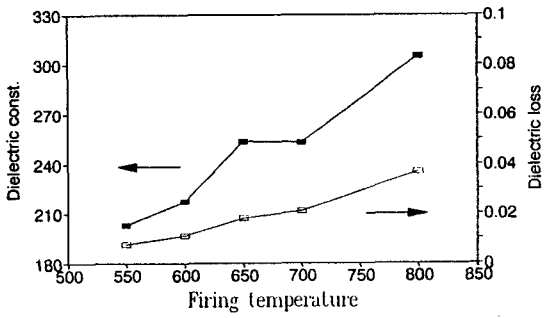


그림 5. 소성 온도의 변화에 따른 유전 상수와 유전 손실

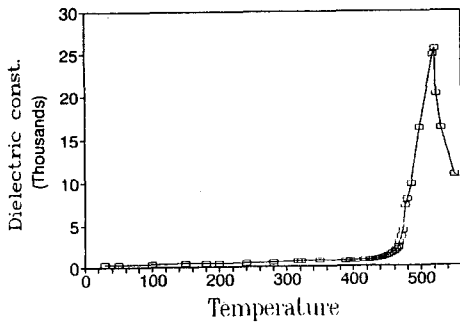


그림 6. 유전 상수의 온도 의존성

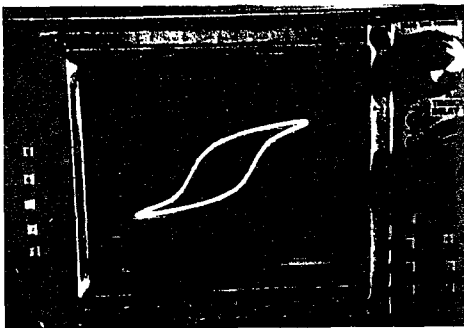


그림 7. PbTiO_3 박막의 이력 곡선

x축 : $100\text{kV}/\text{cm}^2/\text{div}$.

y축 : $10\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$.