

Tunable 소자 응용을 위한 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 박막의 구조 및

유전 특성

Structural and dielectric properties of $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ thin film for tunable device application

김경태*, 김창일*, 이성갑**

(Kyoung-Tae Kim*, Chang-Il Kim*, Sung-Gap Lee**)

Abstract

Ferroelectric thin film is a very attractive material for the tunable microwave device applications such as electronically tunable mixers, delay lines, filters and phase shifters. Thin films of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PST) were fabricated onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by the sol-gel method. We have investigated the structural and dielectric properties of PST(50/50) thin films for tunable microwave device applications. The PST thin films show typical polycrystalline structure with a dense microstructure without secondary phase formation. Dielectric properties of PST films are strongly dependent on annealing temperature. The dielectric constants, loss and tunability of the PST (50/50) thin films were 404, 0.023 and 51.73 %, respectively.

Key Words : PST, Tunable microwave device, sol-gel

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.[1,2] 페로브스카이트 구조의 재료로 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT),

$\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ (SBT)[3] 등의 강유전성 재료, SrTiO_3 등의 상유전성 재료 및 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) 와 같이 조성에 따라 강유전성과 상유전성의 조절이 가능한 재료들이 연구되고 있다. 특히 BST 박막의 경우 높은 유전상수 및 tunability를 나타내어 위상배열 안테나로써 응용가능성에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 높은 유전손실에 의해 소자제작에 문제점을 가지고 있어 최근에는 불순물 및 에피택셜한 박막을 제작하여 유전손실값을 낮추려고 시도되고 있다. 또한 BST 박막의 열처리 온도가 높아 전극등에 영향을 미치므로 낮은 열처리 온도가 요구되고 있다. 최근 SrTiO_3 는 BST 박막보다 낮은 유전상수를 나타내고 있으며, 실온에서 cubic상태를 가지는 물질이다. SrTiO_3 에 Pb의 첨가(PST) 높은 유전상수를 나타낸다.[4] 또한 BST 박막보다 낮은 온도에서 결정화 되는 특성을 가지고 있다. 그러므로 Pb

*중앙대학교 전기전자공학부

(서울 동작구 흑석동 221,

Fax: 02-812-9651

E-mail : cikim@cau.ac.kr

**서남대학교 전기전자공학과

합량에 따른 PST 박막을 제작하여 위상배열 안테나 소자로의 유망한 재료이다. 본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PST 용액을 제조하여, spin-coating법을 이용하여 박막을 제조한 후 열처리 온도에 따른 유전특성 및 전기적 특성을 측정하여 기억소자용 박막 커패시터의 유전 재료로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

PST 박막의 제조는 출발원료로 Pb acetate trihydrate $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$, Sracetate $[(CH_3COO)_2Sr]$, Titaniumiso-propoxide $[Ti(OCH(CH_3)_2)_4]$ 사용하였다. Pb acetate, Sr acetate의 용매로는 acetic acid, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylen glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 $(Pb_x, Sr_{x-1})TiO_3 [x=0.5]$ 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 핫플레이트를 이용하여 350 °C에서 수 분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하였다. 열처리 조건은 DTA(열중량분석) 및 DSC(시차 주사 열량계)를 통하여 얻은 결과를 토대로 건조된 PST 박막은 450~650 °C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 200 nm의 PST 박막을 최종적으로 제작하였다.

제조된 PST 용액의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차주사 열량계와 열중량 분석을 수행을 위하여 PST 용액을 80 °C로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 x-ray diffraction (XRD-Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였으며, 원자력 현미경(AFM) 및 주사현미경(SEM)을 통해 박막의 미세표면 및 단면형상을 관찰하였다. 박막깊이에 따른 성분원소의 분포와 계면에서의 각 원소의 확산 상태를 알아보기 위해서 AES(Auger electron spectroscopy) depth profile을 수행하였다. 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 PST 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. PST 박막의 유전상수, 유전손실 및 C-V 측정은 HP4192 impedance analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 건조된 PST 분말의 온도변화에 따른 물리, 화학적 변화와 고용체 형성과정을 관찰하고자 14~800 °C의 온도범위에서 행한 열중량 분석 및 시차 주사 열량계 분석의 결과를 나타낸 것이다. 그림 1의 열중량 곡선에서 나타낸 바와 같이, PST 분말의 상온에서 800 °C까지의 총 중량 손실은 약 13.5%였다. 열중량 분석결과는 100 °C부근의 흡열피크는 수분증발에 의한 흡열반응이며, 중량손실을 동반한 213 °C, 294 °C 및 350 °C 부근의 흡열피크 및 발열피크는 sol-gel 법으로 분말 제작 시 형성된 유기용매 및 잔류 유기물 등의 연소에 기인한 것으로 사료된다. 약 500 °C 부근의 흡열피크는 비정질상에서 페로브스카이트상으로의 상변환에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서는 용매 및 모든 유기물이 휘발하는 350 °C를 건조온도로 선택하였으며, 상변환이 발생하는 450 °C이상의 온도를 열처리 온도로 결정하였다.

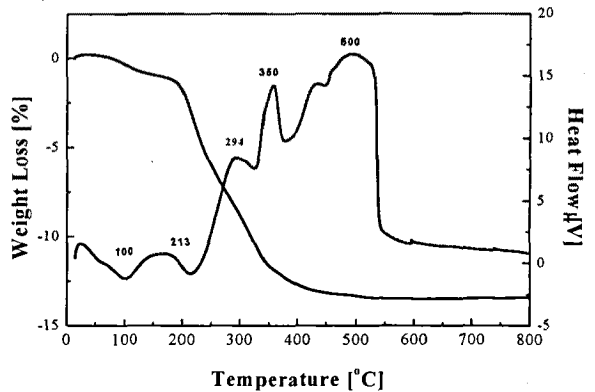


그림 1. PST 박막의 DTA/DSC 곡선
Fig 1. DTA/DSC curves of PST thin film.

그림 2는 열처리 온도에 따른 PST 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 450 °C 이상에서 열처리 한 시료는 (110)를 비롯한 (100), (111), (211)을 나타내는 피크가 나타나고 있으며 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. 열처리 온도가 500 °C 이상인 피크에서는 입방정상의 피크가 나타나고 있다. XRD 회절패턴 분석으로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 회절 강도의 증가와 FWHM(full widths at half maximum)의 감소는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화의 향상 및 결정립 크기가 증가함을 예측할 수 있다.

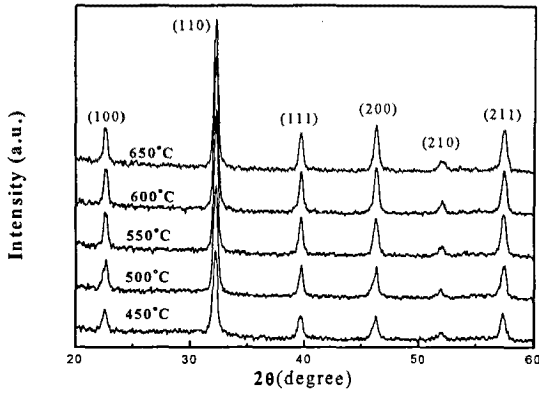


그림 2. 열처리 온도에 따른 PST 박막의 X 선 회절 패턴

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of PST thin films with various annealing temperature.

그림 3은 600 °C에서 열처리한 시편의 주사전자현미경으로 관찰한 미세 구조이다. 그림 3(a)는 박막의 표면을 관찰하기 위해서 SEM 표면 사진이다. 크랙 및 기공이 없는 치밀한 결정구조를 나타내었으며, 결정립의 평균 크기는 약 80 nm을 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.

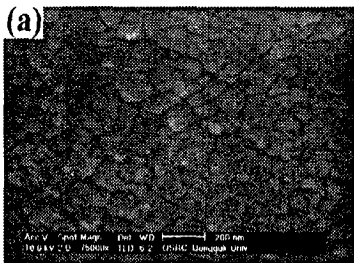


그림 3 (a). 600°C에서 열처리한 PST 박막의 SEM 표면사진 (b) SEM 단면사진

Fig. 3 (a). Surface SEM image of PST thin films with various annealing (b) cross-sectional SEM image.

그림 4는 600 °C에서 열처리한 PST 박막의 박막깊이에 따른 성분원소분포와 계면에서의 각 원소의 확산 상태를 알아보기 위해서 AES(auger electron spectroscopy) depth profile을 수행한 결과이다.전반적으로 PST 박막은 두께 방향으로 각 원소 성분이 일치 하며, PST 박막과 Pt 하부전극 사이에 계면 층이 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.

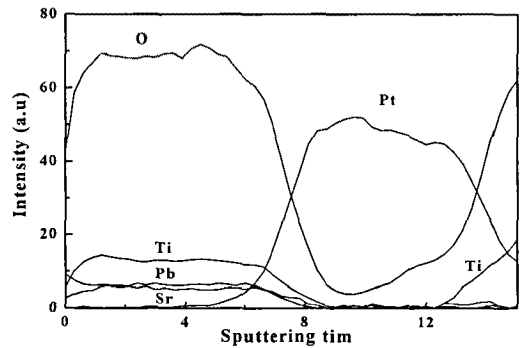


그림 4. 600°C에서 열처리한 PST 박막의 AES depth profile

Fig. 4. Auger depth profile of PST thin film at 650°C annealing temperature.

PST 박막의 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 전 열처리 조건에서 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 완만하게 감소하였다. 높은 주파수에서 유전상수의 감소는 입계와 관련된 주파수 분산 효과에 기인하는 것으로 알려져

왔다. 결정화 온도가 증가할수록 유전상수 값은 증가하였다. 이는 XRD 분석과 SEM 미세 표면분석에서 관찰하였듯이 열처리 온도가 증가함에 따라서 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 증가하여 유전상수 값이 증가하는 것이라 판단된다. 550 °C에서 유전상수 및 유전손실은 각각 404, 0.023의 양호한 특성을 얻었다.

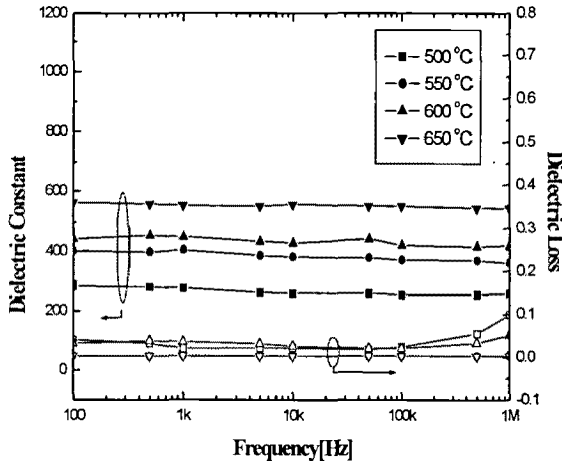


그림 5. 열처리 온도 및 주파수 변화에 따른 PST 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss with variation of the annealing temperature and applied frequency of PST thin films.

그림 6은 PST 박막의 열처리 온도에 따른 figure of merit (FOM) 및 tunability를 나타내었다. tunability는 다음과 같이 정의 되어진다. $(\epsilon_{max} - \epsilon_{min}) / \epsilon_{max}$, 여기서 ϵ_{max} 와 ϵ_{min} 은 0V와 5V에서 측정된 최대 및 최소의 유전상수 값이다. 또한 tunability 와 유전손실사이의 관계를 나타내는 FOM을 다음과 같이 정의 한다. $FOM = [\% \text{ tunability} / \tan(\%)]$, 여기서 유전손실은 %의 값을 나타낸다.[5] tunability 및 FOM은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 650 °C에서 tunability 값은 51.1%로 최대값을 나타내었다.

4. 결론

sol-gel 법으로 제작한 PST 박막의 유전 및 전기적 특성을 다양한 열처리 온도를 통해서 살펴보았

다. 약 500 °C에서 PST 박막은 결정화가 시작되었으며, 온도가 증가함에 따른 유전상수 증가하였다. 650 °C에서 열처리한 유전상수는 551의 값을 나타내었으며, 유전상수는 열처리 공정 전 조건에서 양호한 특성을 나타내었다. 650 °C에서 열처리 한 PST 박막의 tunability 및 FOM 은 51.1% 및 23.54의 양호한 값을 나타내었다.

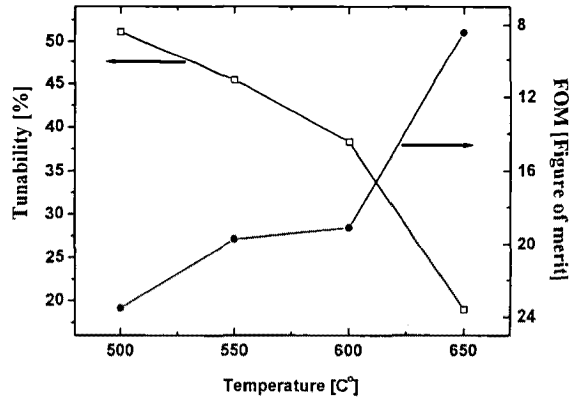


그림 6. 열처리 온도에 따른 tunability 및 FOM

Fig. 6. Tunability and FOM of the PST thin film as a function of annealing temperature.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2001-042-E00042)

참고 문헌

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. 5187, 1994.
- [2] 김병호, 윤희성, 정병식, 신동석, *전기전자재료학회 논문지*, 11권, 3호, p. 229, 1998.
- [3] 김태훈, 김병호, 송석표, *한국전기전자재료학회 논문지*, 13권, 8호, p. 694, 2000.
- [4] B. Dibeneditto and C. J. Cronan, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 51, p. 364, 1968
- [5] D. Dimos, M. V. Raymond, R. W. Schwartz, H. N. Al-Shareef, and C. H. Mueller, *J. Electroceram.*, Vol.2 p.145, 1997