

졸-겔법에 의한 강유전성 PMN 분말 및 박막의 제조와 특성

황진명 · 장준영 · 은희태
인하대학교 무기재료공학과

The Processing and Characterization of Sol-Gel Derived Ferroelectric PMN Powders and Thin Films

Chin Myung Whang, Jun Young Jang and Hee Tai Eun
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751

(1998년 8월 31일 받음, 1998년 10월 28일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 졸-겔공정에 의해 금속 alkoxide 용액을 이용하여 강유전성 PMN 분말 및 박막을 제조하였다. PMN 박막은 dip coating 방법으로 Pt가 피복된 Si 기판 위에 제조하였다. 열처리에 따른 gel 분말의 유기물 분해거동과 제조된 분말 및 박막의 열처리 온도변화에 따른 결정상 발달과정을 열분석, 적외선 및 Raman 분광분석과 X-선 회절분석을 통하여 규명하였다. 또한 과잉의 PbO와 MgO 첨가가 PMN 박막의 perovskite 결정상 생성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Pt가 피복된 Si기판 위에 5회 코팅으로 제조된 PMN 박막의 820°C에서 1분간 열처리 후 두께는 약 3000 Å 이었다. PMN 박막 제조시, 15% 과잉의 PbO를 첨가하고 1분간 820°C에서 열처리한 경우에 단일상의 perovskite 상을 얻을 수 있다. 고상반응에서와 같이 액상반응인 sol-gel 공정에서도 과잉의 MgO (10mol%) 첨가가 perovskite 상의 생성을 증가시키는 것을 확인하였다.

Pt가 피복된 Si기판 위에 제조된 PMN 박막을 820°C에서 1분간 열처리하였을 경우에 제조된 PMN 박막의 유전상수 값과 손실계수는 10kHz 주파수에서 각각 2200~2700 및 ~0.33의 값을 나타내었다.

Abstract In this study, ferroelectric PMN powders and thin films were fabricated from metal alkoxide-based solution by sol-gel process. PMN thin films were deposited on platinum coated silicon substrate by dip coating method. The properties of PMN gel powders and thin films such as organic decomposition behavior and crystalline phase transformation depending on heating temperatures were investigated through thermal analysis, FT-IR, Raman spectroscopy, and XRD. Also, the effects of addition of excess PbO and MgO to the perovskite crystal phase formation on PMN thin film were investigated.

The film thickness formed on platinum coated silicon substrate with 5 coating cycles was about 3000 Å after heat treated at 820°C for 1min. When the PMN thin film was prepared with 15% excess PbO and heated at 820°C for 1 min., the single phase perovskite was obtained. We confirmed the fact that in sol-gel process, the formation of the perovskite phase increased with the addition of excess MgO(10mol%), which is consistent with the result observed in the solid phase reaction.

Values of dielectric constants and dielectric loss($\tan\delta$) of PMN thin films deposited on platinum coated silicon substrate and heated at 820°C for 1 min. were 2200~2700 and ~0.033 (at 10kHz), respectively.

1. 서 론

강유전성 재료는 일반적인 유전재료와는 달리 큰 유전상수 값을 갖고 가해진 전압이 제거된 후에도 잔류분극을 나타내는 특성이 있다. 이들 중에서 Pb가 기반이 되는 Pb계 복합 산화물은 우수한 유전특성과 전왜특성을 갖고 소성온도가 비교적 낮을 뿐만 아니라 diffuse phase transition의 특성을 나타내어 덩어리나 층상형태를 이용한 반도체용 비휘발성 메모리, SAW device, 집적 광전자기구, actuator, 또는 capacitor 등에 이용되고 있으며, 특히, 강유전성 적층 세라믹 박막은 높은 집적화를 요구하는 FRAM (Ferroelectric RAM)과 DRAM (Dynamic RAM)의 소재 그리고 축전지등을 포함하는 미소전자 회로의 응용에 많은 연구

가 진행되고 있다.^{1~3)}

지난 수년간 적층 세라믹 박막으로서 BaTiO₃가 주요한 재료로서 연구되어져 왔으나 이 재료는 1300°C 이상의 높은 소성온도와 Pd와 같은 고가의 내부전극을 만들어야 하는 단점이 있다. 반면에 Pb가 기반이 되는 Pb계 복합 산화물이 perovskite 완화형 강유전성 재료로 많은 관심을 모으고 있는데 이는 이 재료가 높은 유전상수와 전왜상수 및 비교적 낮은 소성온도를 갖기 때문이다.¹⁾

Pb를 기반으로 하는 Pb계 복합 산화물은 Pb(B₁B₂)O₃형 복합 perovskite 결정구조를 갖고 B₁은 주로 낮은 원자수를 갖는 양이온(Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺)이 B₂는 높은 원자수를 갖는 양이온(Ti⁴⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, W⁸⁺)이 차지하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 대표적인 Pb계 완화형 강유전체

로서는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) 가 있으며 높은 유전상수와 전왜상수 값을 갖고 유전상수의 온도의존성이 적을 뿐만 아니라 저온 소결이 가능하며 Ag계 전극을 사용할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 이와 같은 Pb계 복합 산화물은 PbO를 주요한 성분으로 이용하기 때문에 PbO의 휘발과 독성, 낮은 강도, 합성조건에 따른 재현성 결여 및 유전성을 저하시키는 pyrochlore 상의 용이한 생성등의 문제점이 있다.⁴⁻⁶⁾ 따라서 강유전성 이완형 산화물 재료로 어떤 조성의 재료를 선택하느냐 하는 것 뿐만 아니라 유전성에 영향을 미치는 pyrochlore 상을 제어하고 순수한 perovskite 상을 얻기 위한 재료의 합성공정이 매우 중요하며, 또한 이러한 합성공정에 따른 여러 가지 실험변수는 강유전성 이완형 산화물의 물성에 중요한 영향을 주는 요인으로 작용하고 있다.

졸-겔법은 원료의 높은 순도, 화학양론의 조절이 용이하고 사용되는 출발원료가 액상에서 분자상태로 혼합되어 매우 균질한 조성을 가질 뿐만 아니라 최종 산화물의 합성온도를 낮출 수 있어 유리나 박막을 포함하는 다성분계 세라믹스의 제조에 많이 이용되고 있다.⁷⁾ 따라서 단일상의 perovskite 상을 얻기 위하여 위와 같은 장점을 가진 졸-겔법에 의한 PMN 산화물 분말 및 박막에 대한 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 PMN 분말과 박막의 제조에 필요한 PMN 졸용액 합성에 영향을 미치는 가수분해조건, 첨가제의 영향을 조사하였으며, 열처리 과정에서 제조된 PMN gel 분말의 perovskite 상 발달과정을 X-선 회절분석, 적외선, Raman 분광법으로 분석하였다. 또한 PMN 계에서의 perovskite 상 생성에 영향을 주는 것으로 보고된 과잉의 PbO와 MgO 첨가량이 PMN 박막 제조에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 열처리조건에 따른 perovskite 상의 생성에 미치는 영향을 고찰하고 물성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 PMN gel 분말 및 박막

졸-겔법에 의한 PMN 분말과 박막은 그림 1과 같은 방법으로 제조하였다. PMN의 출발물질로서 lead iso propoxide [$Pb(i-C_3H_7O)_2$; 添川理化學], magnesium ethoxide [$Mg(OC_2H_5)_2$; Aldrich사], niobium ethoxide [$Nb(OC_2H_5)_3$; Aldrich사]를 사용하였고 용매와 촉매로는 각각 2-methoxyethanol [$CH_3OCH_2CH_2OH$; Aldrich사], nitric acid [HNO_3 ; 純正化學] 및 ammonium hydroxide [NH_4OH ; Junsei Chemical Co.]를 사용하였다.

Perovskite 단일상의 PMN을 제조하기 위해서는 출발물질의 혼합순서도 큰 영향을 미친다. Swartz 등¹¹⁾은 고상법에 의한 PMN 분말 제조에서 MgO 와 Nb_2O_5 를 먼저 반응시켜 columbite 구조를 갖는 $MgNb_2O_6$ 를 만들고 여기에 PbO를 반응시켜 PMN 분말을 합성하여 perovskite 상의 양을 증진시키고 반응온도도 $200^\circ C$ 낮출 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 위의 columbite 합성방법을 PMN 졸용액을 만드는데 도입하여 출발물질의 반응순서를 결정

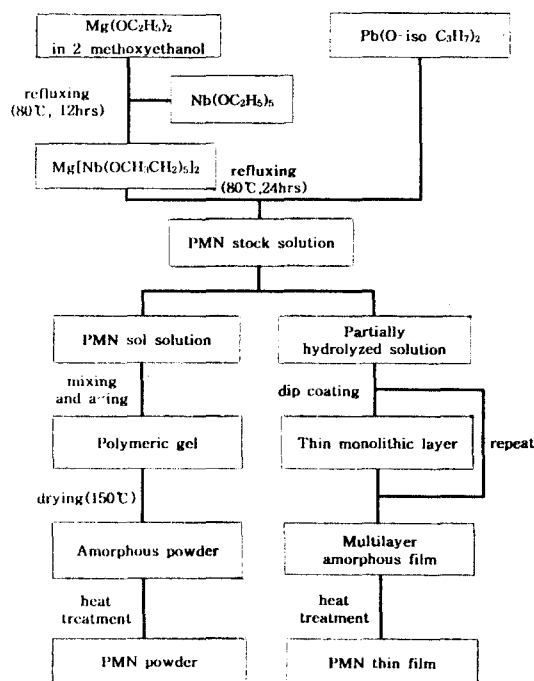


Fig. 1. Flow chart for preparing PMN powder and thin film.

하였다. Govil 등²⁰⁾은 magnesium ethoxide를 ethanol을 용매로 하여 niobium ethoxide에 천천히 도입하여 녹여서 magnesium niobium double alkoxide ($Mg[Nb(OEt)_6]_2$)를 합성하였고 magnesium niobium double alkoxide가 제조되었음을 NMR로 확인한 결과를 보고하였다. 이 결과를 이용하여 본 실험에서는 환류냉각기가 달린 3구 flask에 magnesium ethoxide와 niobium ethoxide를 용매인 2-methoxyethanol에 녹여 $80^\circ C$ 로 유지된 항온조에서 12시간 교반하며 반응시켜 magnesium niobium double alkoxide $Mg[Nb(OCH_2CH_3)_6]_2$ 를 제조하였다. 여기에 $Pb(i-C_3H_7O)_2$ 를 첨가하여 동일온도에서 24시간 반응시켜 PMN stock solution을 제조하였다.

분말과 박막을 제조하기 위한 용액을 만들기 위하여 PMN stock solution에 각각 다른 가수분해조건을 사용하였다.

PMN gel 분말을 제조하기 위하여 $R_w(H_2O/alkoxide)$ 의 mole비)를 각각 2, 5, 10, 20으로 변화시켰고, 촉매로는 HNO_3 와 NH_4OH 를 사용하였으며 촉매/alkoxide의 몰비는 0.1이 되도록 하였다. 또한 가수분해수와 alkoxide의 급격한 반응을 피하기 위하여 $H_2O-HNO_3/NH_4OH-CH_3OCH_2CH_2OH$ 혼합용액을 주사기를 이용하여 천천히 주입하였다. 제조된 PMN 용액은 $50^\circ C$ oven에서 gel화시키고 $150^\circ C$ 로 건조하여 PMN 분말을 얻었다.

PMN 박막을 제조하기 위해 $H_2O/alkoxide$ 몰비 및 $HNO_3/alkoxide$ 몰비는 각각 1과 0.1로 고정된 $H_2O-HNO_3-CH_3OCH_2CH_2OH$ 혼합용액을 PMN stock solution에 천천히 주입하였다. 최종용액의 농도는 0.25M로 $25^\circ C$ 에서 24시간 숙성하였고 최종용액은 진한갈색을 나타내었다.

기판은 Pt가 피복된 Si wafer (111)를 사용하였고

acetone, ethanol, 탈이온수 순으로 초음파세척기를 이용하여 3회 세척하고 진공oven에서 건조하였다.

코팅은 dip-coating법으로 온도 25°C, 습도 40%로 유지된 실내에서 47mm/min의 인상속도로 5회 반복하여 최종적으로 3000Å 내외의 두께를 갖는 박막을 제조하였다. 매 coating 후 300°C에서 2분간 중간 열처리하여 유기물을 분해시키고 열처리 온도를 700°C~850°C 사이에서 변화시켜가며 해당온도로 유지된 로에 시료를 직접 삽입하여 유지시간을 1~5분까지 변화시켜 가며 열처리하였다.

2.3 특성분석

PMN gel 분말의 탈수거동과 유기물 분해온도 및 결정상의 전이관계를 알아보기 위하여 상온에서 900°C까지 10°C/min의 승온속도로 대기중에서 DTA/TG (SDT 1500, TA Instrument Co.)를 이용하여 열분석하였다.

열처리 온도 변화에 따른 PMN분말의 결정화거동 및 PMN박막의 열처리온도와 유지시간, 코팅횟수에 따른 결정상 발달 및 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 분석, 적외선 및 Raman 분광분석을 하였다.

X-선 회절분석 (PW 3719, Philips Co.)의 측정조건은 $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 25mA, 주사속도 0.05°/sec 및 20°~60° (2 θ) 범위로 하였다.

Perovskite와 pyrochlore상의 상대적인 양은 가장 강한 회절선의 봉우리 높이를 이용하여 다음 식으로 계산하였다.¹²⁾

$$\% \text{Perovskite} = \frac{I_{\text{per}(110)}}{(I_{\text{per}(110)} + I_{\text{pyro}(222)})} \times 100$$

적외선 분광분석 (FTS-155, Bio-Rad Co.)을 위한 시편은 시료의 양 대 잘 건조된 KBr 분말의 무게비를 1 : 100이 되도록 혼합한 후 압축틀에서 압축하여 투명한 pellet으로 제작하였다. 측정조건은 분해능 4 cm^{-1} , 주사횟수 50, 측정범위는 400~4000 cm^{-1} 였다.

Raman spectra는 시료를 유리 capillary에 충전한 후 model RAMALOG-101 (Spex. Co.)를 이용하여 얻었다. 이때 측정조건은 분해능 4 cm^{-1} , 광원은 Ar⁺ laser의 488nm 여기 광원을 사용하였고 100mW의 세기로 측정하였다.

제조된 박막의 전기적 특성은 MIM (Metal-Insulator-Metal) 배열의 전극구조를 이용하여 상부전극은 mask를 사용하여 알루미늄을 지름 5mm로 진공증착 하였다.

0.1~10MHz까지 주파수를 변화시키면서 주파수변화에 따른 박막의 정전용량 및 유전손실은 4192A Impedance analyzer (Hewlett Packard사)를 이용하여 측정하였다. 또한 본 연구실에서 제작한 Sawyer-Tower 회로를 digital oscilloscope에 연결하여 100Hz, 1V의 인가전압 하에서 이력특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PMN gel 분말

3.1.1 열분석과 열처리에 따른 perovskite상의 발달

PMN sol을 만들때 사용되는 가수분해수 대 alkoxide의 몰비 (R_w)는 gel의 특성에 많은 영향을 미친다. 즉, 금속 alkoxide는 물과 용이하게 반응하여 가수분해와 축합반응을 반복하여 금속-산소-금속 결합을 지속적으로 형성하여 삼차원의 gel구조를 형성하게 되는데 이때 사용하는 가수분해수의 양이 적으면 비교적 가지치기를 덜해 선형구조에 가까운 구조를 하게 된다.¹³⁾ 반면 가수분해수의 양이 과량으로 되면 삼차원적으로 가지치기를 많이 하여 매우 복잡한 구조를 가지게 된다. Keefer¹³⁾에 의하면 촉매로서 염기를 사용하면 과량의 가수분해수를 첨가한 것과 유사한 효과를 나타내어 고도로 가지친 구조가 증가되고 산을 촉매로 사용한 경우에는 선형구조의 고분자 형성을 증진시킨다. 따라서, 건조하는 동안에 선형 고분자구조의 gel은 구조내에서

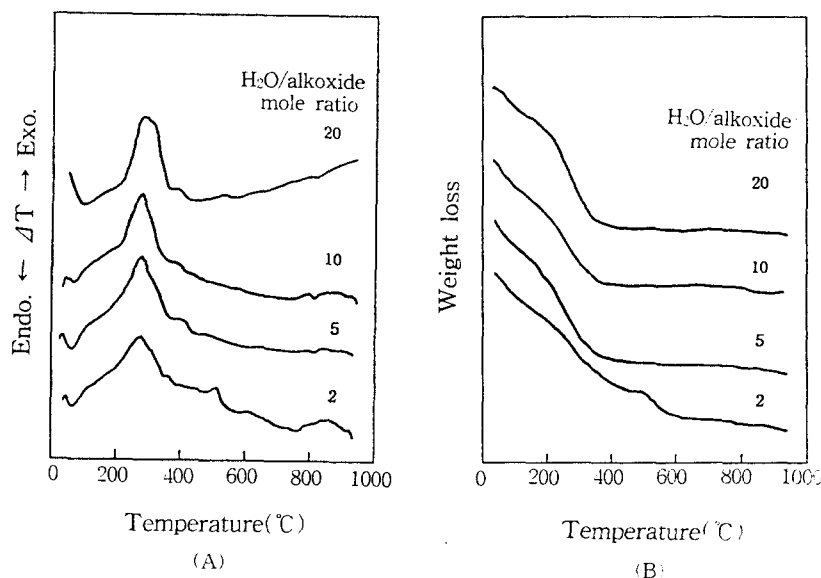


Fig. 2. DTA(A) and TG(B) curves of PMN gel powder prepared with different H₂O/alkoxide ratios using HNO₃ as catalyst.

빠르게 재배열이 일어나 치밀한 구조로 되는 반면에 사슬구조의 gel은 사슬내에 많은 기공을 갖는 열린구조로 된다.

그림 2에 촉매로서 HNO₃를 사용하여 제조된 gel 분말의 시차열분석 및 열중량분석 결과를 나타내었다. 시차열분석 결과에 따르면 가수분해수를 적게 넣은 경우 (R_w=2)와 많이 넣은 경우 (R_w>5)에 차이를 보이는데 즉, 가수분해수의 양이 적은 경우, 크게 두 단계에 걸쳐 중량감소가 일어나 550°C 부근에서 완전히 유기물이 분해하는 반면 과량의 가수분해수가 첨가된 경우 (R_w>5), 한 단계의 급격한 중량 감소가 일어나 320°C 부근에서 무게 감소가 거의 끝남을 알 수 있다. 이는 과량의 물을 첨가한 경우, 가수분해속도를 증가시켜 건조 단계에서 많은 유기물이 알콜로써 제거됨을 말해준다. 이 결과는 Francis 등¹⁰⁾의 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

촉매로서 NH₄OH를 사용한 경우에 제조된 gel분말의 시차열분석 및 열중량분석 결과는 HNO₃를 촉매로 사용한 경우와 거의 같은 경향성을 나타내었다. 그러나 HNO₃를 촉매로 사용한 경우에는 유기물 분해 피크가 300°C 부근에서 나타나지만 NH₄OH를 사용한 경우에는 유기물 분해 피크가 250°C (R_w=2)에서 150°C (R_w=20) 부근으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이것은 촉매로 염기를 사용하였을 경우에 제조된 gel의 구조가 사슬형태의 열린구조를 형성하여 유기물의 분해가 더 용이해지기 때문으로 판단된다. 그림 2에서 HNO₃를 촉매로 사용하고 R_w=2인 조건의 DTA 곡선에서 보면 500°C 근처에서 발열 피크를 관찰할 수 있는데 이는 비정질 상태에서 pyrochlore상으로의 결정화에 의한 것으로 생각되며, 같은 시료의 X-선 회절 분석의 결과와도 일치함을 알 수 있다.

그림 3은 가수분해수의 양 (R_w=20)을 고정하고 첨가제 (HNO₃와 NH₄OH)를 변화시켜 제조한 PMN gel 분말을 10°C/min으로 승온하여 1시간 열처리한 시료의 X-선 회절분석 결과이다. 이 결과로부터 과량의 가수분해수가 첨가된 경우, 촉매의 종류에 관계없이 750°C에서 1시간 열처리하여 모두 단일상의 perovskite 결정상이 생성됨을 알 수

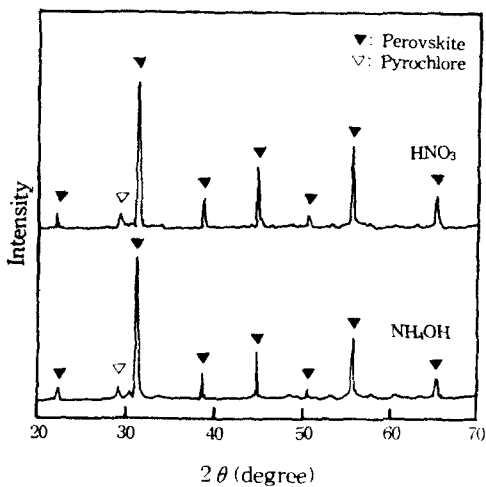


Fig. 3. XRD patterns of PMN gel powder obtained with different catalyst heated at 750°C for 1hr (R_w was fixed at 20).

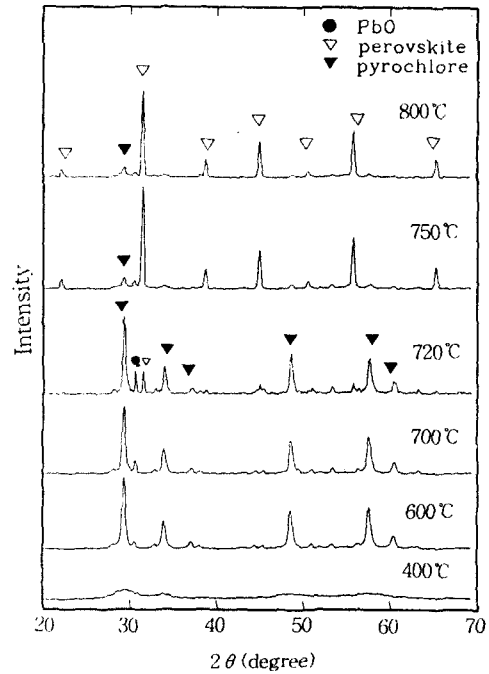


Fig. 4. XRD patterns of PMN gel powder prepared with excess lead (~10%) and HNO₃ as catalyst and heated at various temperatures for 1hr.

있다.

그림 4는 촉매로 HNO₃, 가수분해수의 양 R_w=20인 조건에서 제조된 시료를 각각의 온도에서 1시간 열처리하여 얻은 X-선 회절 분석 결과이다. 400°C에서 열처리한 시료는 무정형 피크를 나타내고 600°C와 720°C 사이에서는 적은 양의 PbO를 함유하고 있다. 720°C에서 열처리한 경우 perovskite상은 30%가량 존재하나 열처리온도가 750°C가 되면 perovskite상은 98%로 급격히 증가한다. 그러나 800°C에서 열처리한 시료의 경우, 오히려 perovskite상은 96%로 약간 감소되는데 이는 Pb의 휘발에 의해 화학양론이 깨져 pyrochlore상이 생성되기 때문이다.

같은 촉매인 HNO₃를 사용하고 R_w=2인 조건에서 제조된 시료를 여러 온도에서 열처리하였을 때, R_w=20인 시료와 비교해 보면 위와 비슷한 결과를 나타내어, 750°C에서는 거의 단일상의 perovskite상을 나타내었다. 단지 차이점은 perovskite의 발달속도가 촉매를 염기로 사용한 경우보다 상대적으로 느림을 알 수 있었다.

3.1.2 진동분광학적 방법에 의한 PMN구조분석

Last¹¹⁾는 이상적인 MO₆ perovskite 결정구조의 팔면체 결합과 대칭형상에 대한 적외선과 Raman 스펙트럼 연구에서 B자리 이온이 전하가 크고 이온 반경이 작아 구조내에서 강한 결합을 하고 있어 MO₆를 격자내에 있는 하나의 분자 단위체로 가정하였을 경우에 이 구조가 정팔면체로부터 일그러지기 시작하면 흡광 피크의 띠넓음 또는 띠분리 현상이 일어나며 이 현상을 이용하면 MO₆ perovskite 결정구조의 대칭성을 알 수 있다고 보고하였다.

열처리에 따른 구조변화를 살펴보기 위하여 그림 5와 6에 PMN시료들에 대한 적외선 분광 및 Raman spectra를

나타내었다.

군론에 의하면 입방정 perovskite $ABO_3(O_h')$ 는 다음과 같은 진동모드를 갖는다.^{14,15)}

$$\Gamma_{op} = 3F_{1u}(IR) + F_{2u}(inactive)$$

따라서 3개의 F_{1u} 진동모드는 적외선 활성이고 반면 1차 Raman선은 대칭성에 의해 허용되지 않는다. 그러나 B' 와 B'' 이온들의 불규칙적인 분포에 따라 결정의 translational symmetry가 제거되고 BO_6 의 팔면체구조가 일그러질 경우 선택규칙이 깨어져 1차 Raman선이 활성이 된다.

PMN의 경우 Mg^{2+} (0.72Å)와 Nb^{5+} (0.64Å)의 이온반경을 고려하면 Nb-O 결합길이가 Mg-O 보다 짧으리라 예상되며 그 결과 BO_6 팔면체가 일그러질 것이 예측된다. PMN의 경우 BO_6 팔면체에서 B-O결합이 Nb-O·Nb, Nb-O·Mg, Mg-O·Mg 또는 Mg-O·Nb의 4종류가 예상되며 이러한 여러 종류의 결합들의 상대적 길이와 성질들이 적외선이나 Raman spectra에서 불규칙한 구조에 기인하는 특징적인 띠넓힘 또는 띠분리 현상에 기여하리라 판단된다.

그림 5는 건조 gel분말을 10°C/min의 승온속도로 400°C, 750°C 및 800°C에서 1시간 열처리한 시료의 적외선 spectra이다. 150°C에서 건조된 gel분말의 경우 1650cm⁻¹ 근처의 흡수 피이크는 물분자의 굽힘진동 모드에 해당하며 1300cm⁻¹ 근처에서 나타나는 피이크는 유기물에 의한 C-H 굽힘진동 모드로 판단된다. 600cm⁻¹ 근처에서 나타나는 폭넓은 피이크는 강한 금속-산소(B-O)간 신축진동모드로 온도가 증가함에 따라 높은 파수로 약간 이동하며 넓은 피이크 폭이 상대적으로 좁아지는 경향을 볼 수 있는데 이는 400°C에서는 비정질 상태에서 800°C에서는 perovskite상으로 결정화가 일어나기 때문이다.

그림 6은 400°C, 750°C와 800°C에서 열처리된 시료의

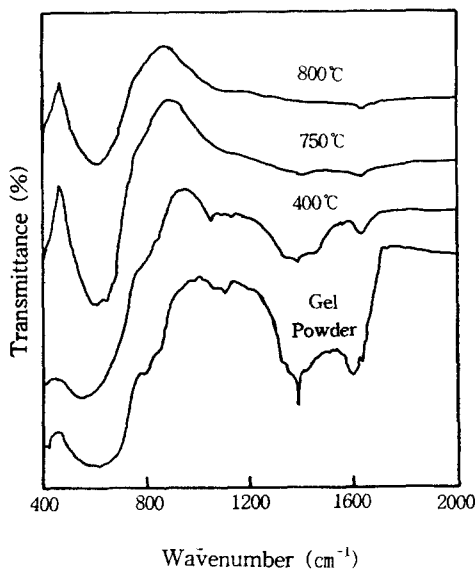


Fig. 5. FT-IR spectra of PMN gel powder heated at various temperatures for 1hr.

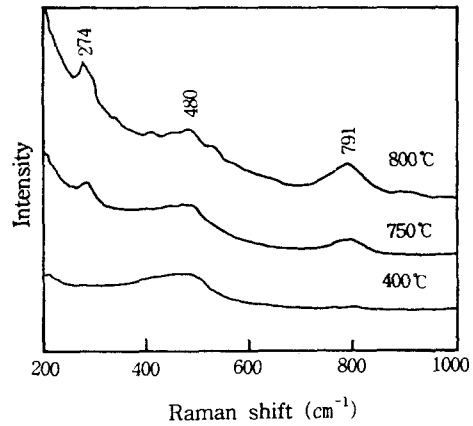


Fig. 6. Raman spectra of PMN gel powder heated at various temperatures for 1hr.

Raman spectra이다. 앞에서 언급한 것처럼 이상적인 입방정 perovskite에서는 1차 Raman선이 허용되지 않으나 BO_6 팔면체의 불규칙성으로 선택규칙이 깨져 뚜렷한 3개의 Raman 피이크를 791cm⁻¹, 480cm⁻¹ 그리고 274cm⁻¹에서 관찰할 수 있다. 낮은 파수 274cm⁻¹에 위치한 피이크는 O-B-O 굽힘진동 모드에 해당하며 좀더 높은 파수에서 관찰된 480cm⁻¹과 791cm⁻¹은 B-O신축진동모드에 해당한다. 서로 다른 종류의 B-O결합과 성질 때문에 B-O신축모드가 다른 위치에서 상당히 피이크 폭이 넓게 나타나는 것으로 판단된다. 즉, Nb-O 결합길이는 Mg-O보다 짧기 때문에 보다 강하게 결합되어 있고 따라서 Nb-O 신축진동모드가 Mg-O보다 높은 파수에서 관찰되리라 예측된다. 4가지 종류의 B-O결합 중 가령 Nb-O·Mg 결합의 경우 Nb는 Mg와 산소를 공유하고 있는데 Mg-O 결합세기가 Nb-O보다 상대적으로 약해 Nb-O의 결합세기가 강화되고 따라서 Nb-O·Mg 신축진동모드는 Nb-O·Nb 보다 높은 파수에서 나타날 것으로 예상할 수 있다. 따라서 791cm⁻¹는 Nb-O·Mg, 480cm⁻¹는 Nb-O·Nb 신축진동모드로 assign 할 수 있고 이는 Husson¹⁵⁾의 온도함수로서 PMN Raman spectra 연구 결과와 잘 일치하고 있다.

3.2 PMN 박막 공정

박막의 형태로 perovskite상을 얻는 것은 박막과 기판의 관계 뿐만 아니라 표면 대 부피의 비가 상당히 높아 분말과는 다른 열처리 조건이 요구된다.

Pyrochlore상이 반응속도론적으로 안정한 상이어서 낮은 온도에서 먼저 생성되며 perovskite상으로 전이되려면 두 상들 사이의 에너지 장벽을 넘어야 한다. PZT의 경우 Mackenzie¹⁶⁾에 따르면 pyrochlore 상에서 perovskite상으로의 전이를 위한 활성화 에너지는 26kJ/mole이라고 보고하였다. 따라서 고온에서 PbO의 휘발성문제를 최소화하고 perovskite상으로의 전이를 촉진시키기 위하여 급열처리방법을 선택하였다.¹⁰⁾ PbO의 높은 휘발성은 화학양론을 깨트리 pyrochlore상을 용이하게 생성시키므로 이를 보상하기 위하여 PbO를 15% 과잉으로 첨가하여 박막을 제조하고 박막의 최적 열처리 조건을 찾기 위하여 분말에서 얻은 열

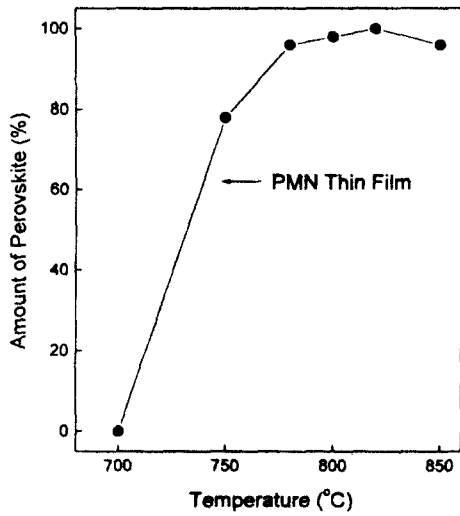


Fig. 7. The amount of perovskite phase in PMN thin film prepared with 15% excess PbO and heated at various temperatures for 1 min.

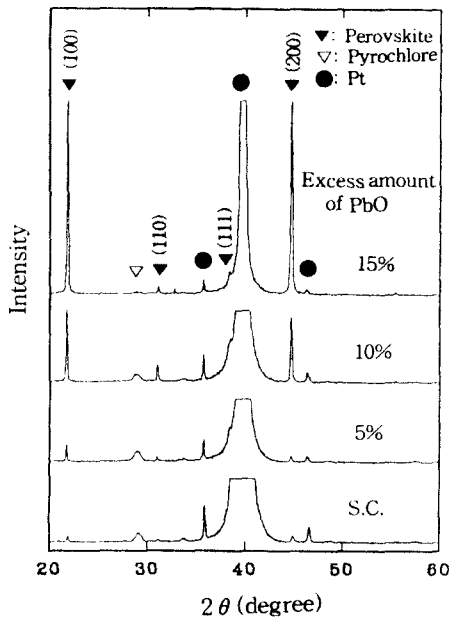


Fig. 8. XRD patterns depending on the excess amount of PbO in PMN thin films heated at 820°C for 1min [S.C.: Stoichiometric Composition].

처리 온도를 참고로 온도를 700°C에서 850°C로 변화시키며 해당온도에 도달한 후 속에 시료를 직접 삽입시켜 1분간 유지시켰다. 그림 7에서 보는 것처럼 820°C에서 단일상의 perovskite상을 얻을 수 있으나 온도가 850°C로 증가하면 PbO의 빠른 휘발로 인하여 perovskite상이 감소하고 있음을 알 수 있다.

3.2.1 과잉의 PbO와 MgO의 영향

PbO의 휘발성을 보상하기 위한 과잉의 PbO 첨가량을 결정하기 위하여 PbO를 5~15% 과잉으로 첨가하여 제조한 시료를 820°C에서 1분간 열처리한 결과(그림 8), PbO를 5% 및 10% 과잉 첨가한 경우 perovskite상은 68%, 80%로 증가하며 15% 과잉 첨가하면 단일상의 perovskite가

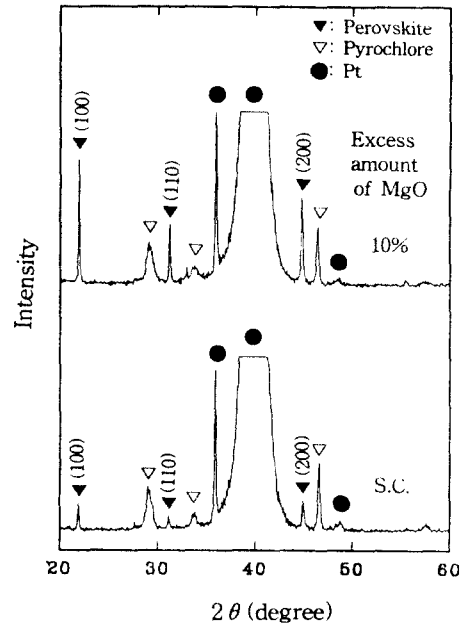


Fig. 9. XRD patterns of PMN thin films prepared with 10% excess MgO and heated at 820°C for 1 min [S.C.: Stoichiometric Composition].

생성됨을 알 수 있다.

고상반응으로 PMN을 합성하는 경우, Schulze¹⁷⁾나 윤 등¹⁸⁾에 의하면, 과잉의 MgO 첨가가 pyrochlore상에서 perovskite상으로의 전이를 촉진시킨다고 보고하였다. 액상 반응인 sol-gel공정에서도 과량의 MgO 첨가가 perovskite상으로의 전이를 촉진시키는지를 규명하기 위해 화학양론적으로 합성된 PMN용액으로 제조된 박막과 10% 과잉으로 MgO가 첨가되어 제조된 박막을 820°C에 1분간 열처리하여 X-선 회절 분석한 결과를 그림 9에 나타내었다. 본 연구에서는 10% MgO를 과잉 첨가시에 화학양론적인 첨가량을 넣었을 때 보다 perovskite상이 크게 성장함을 볼 수 있다.

3.2.2 유전특성

일반적으로 유전체에 교류전장을 인가하면 전장의 방향에 따라 유전분극의 방향이 바뀌며 주파수가 증가하면 유전분극이 전장의 변화에 따라가지 못하여 정전용량이 감소하고 유전손실이 발생한다. 본 연구에서는 Pt가 피복된 Si기판 위에 15%과잉 PbO가 첨가된 PMN박막을 제조하고 이를 820°C, 1분간 급열처리한 시편을 상온에서 교류전압 0.1V에서 PMN박막의 주파수-유전 특성을 측정하였고 이를 그림 10에 나타내었다. 실온에서 측정된 유전상수값은 100Hz-100kHz범위에서 2200-2700정도의 값을 나타내었는데 이는 덩어리 상태(소결시편)에서의 값(~10000)¹⁹⁾ 보다는 상당히 낮은 값이지만 Francis^{2,10)} 등에 의해 98% perovskite상을 갖는 PMN박막에서 얻어진 값(1500~2000) 보다는 높은 것을 알 수 있다. 이는 PMN의 출발물질이 모두 alkoxide이기 때문에 불순물의 혼입을 최대한 억제할 수 있었고 제조된 PMN박막이 perovskite 단일상을 형성하였기 때문으로 생각된다. 10kHz주파수까지 유전상수

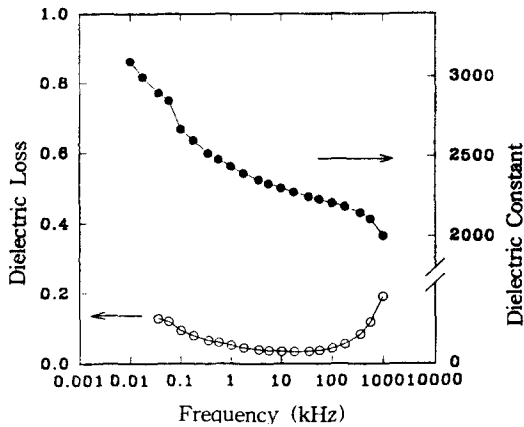


Fig. 10. Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss in PMN thin films prepared with 15% excess PbO and heated at 820°C for 1 min.

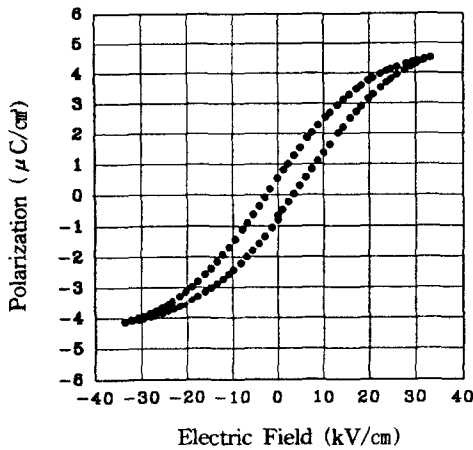


Fig. 11. Hysteresis loop of PMN thin films prepared with 15% excess PbO and heated at 820°C for 1 min.

와 손실계수는 감소하며 손실계수는 10kHz에서 0.033의 값을 나타내었다. 이후 유전상수는 계속 감소하고 손실계수는 증가하여 전형적인 강유전체의 주파수 의존 특성을 나타내었다.

그림 11은 주파수 100Hz에서 측정된 강유전체의 전형적인 이력곡선을 나타내며 Pr값은 0.353μC/cm², Ec값은 4.32 kV/cm이다.

4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔공정에 의해 PMN gel분말 및 박막을 dip-coating법으로 제조하였다. 여러 실험조건에 따른 PMN gel 분말 및 박막의 열처리에 따른 결정화 거동 및 전기적 특성을 조사하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 가수분해수 ($R_w=2,5,10,20$)의 양과 촉매 (HNO_3, NH_4OH)가 PMN gel 구조에 영향을 주며 gel분말의 열적 특성과 perovskite상 생성에 영향을 준다. 가수분해수 양이 적은 경우 ($R_w=2$), 열중량분석결과 최소 두 단계에 걸친 중량감소가 발생하여 550°C 부근에서 중량감소가 완결되나 가수분해수가 과량인 경우 ($R_w>5$), 한 단계로 급격한

중량감소가 발생하여 320°C 부근에서 중지됨을 알 수 있다. 이는 과량의 가수분해수가 첨가된 경우 사슬구조를 이루어 많은 기공을 갖는 열린구조를 형성하여 짧은 시간에 유기물이 분해되기 때문으로 생각된다.

2) 가수분해수의 양을 과량 ($R_w=20$)으로 고정하고 첨가제를 변화시켜 제조한 gel분말을 열처리할 경우 촉매의 종류에 상관없이 750°C에서 1시간 열처리할 경우 단일상의 perovskite 결정상이 생성됨을 알 수 있다. 가수분해수의 양이 소량일 경우 ($R_w=2$) HNO_3 를 촉매로 사용했을 때가 NH_4OH 보다 perovskite상의 생성속도가 상대적으로 느리나 750°C에서는 가수분해수의 양에 관계없이 98% 이상의 perovskite상을 얻었다.

3) 열처리에 따른 구조발달을 적외선과 Raman분광법으로 분석한 결과 이상적인 입방정 perovskite에서는 1차 Raman선이 허용되지 않으나 BO_6 팔면체의 일그러짐으로 선택규칙이 깨져 뚜렷한 3개의 Raman 피크를 791cm⁻¹, 480cm⁻¹, 274cm⁻¹에서 관찰할 수 있다. 274cm⁻¹ 피크는 O-B-O 굽힘진동모드, 480cm⁻¹과 791cm⁻¹ 피크는 각각 Nb-O·Nb, Nb-O·Mg 신축진동모드로 assign하였다.

4) PMN박막 제조 시, 15%의 과잉의 PbO를 첨가하고 820°C로 1분간 열처리한 경우 단일상의 perovskite를 얻을 수 있다. 고상반응에서와 같이 액상반응인 sol-gel공정에서도 과잉의 MgO 첨가가 perovskite상의 생성을 증가시키는 것을 확인하였다.

5) Pt가 피복된 Si 기판위에 15% 과잉 PbO가 첨가된 PMN박막을 820°C, 1분간 열처리한 박막의 주파수변화에 따른 유전상수 및 손실계수는 각각 2200~2700 (100Hz~100kHz) 및 0.033 (10kHz)의 값을 나타내었다. 또한 100Hz에서 측정된 이력곡선은 전형적인 강유전체의 특성을 나타내었고 이때 Pr값은 0.353μC/cm², Ec값은 4.32kV/cm을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교 산업과학 기술 연구소의 연구 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사를 표한다.

참 고 문 헌

1. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(4), 704 (1987)
2. L.F. Francis and D.A. Payne, "Processing, Perovskite Phase Development, and Dielectric Properties for Sol-Gel Derived $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}]O_3$ Thin Layers", *Ferroelectric Thin Films*, MRS Vol 200, edited by E.R. Myers and A.I. Kingon, pp.173-178, North-Holland, 1990
3. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Film", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(1), 85 (1992)
4. H.C. Whang and W.A. Schulze, "The Role of Ex-

- cess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825 (1990)
5. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate", *Mat. Res. Bull.*, **20**, 493 (1985)
 6. J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan, and M.P. Harmer, "Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12), C-303 (1986)
 7. J. Kano, T. Yogo, and S. Sakka, "Preparation of Lead-Based Perovskite Films by Sol-Gel Method and Their Properties", *Jpn. J. App. Phys.*, **30**(9), 2182 (1990)
 8. K. Okuwada, M. Imai and K. Kauno, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thin Film by Sol-Gel Method", *Jpn. J. App. Phys.*, **28**(6), L1271 (1981)
 9. C. Chen and D. F. Ryder, Jr., "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1495 (1989)
 10. L.F. Francis, Y.J. Oh, and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers", *J. Mater. Sci.*, **25**, 5007 (1990)
 11. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982)
 12. 김정욱 · 최상철 · 이용상, " $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 계에서의 Perovskite상 의 안정성 및 유전성", 한국요업학회지, **32**(3), 295 (1995)
 13. K.D. Keefer, "The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymers", *Better Ceramics Through Chemistry*, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, pp.15-24, MRS Vol.32, North-Holland, 1984
 14. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials", *Phys. Rev.*, **105**(6), 1740 (1957)
 15. E. Husson, L. Abello, and A. Morell, "Short-Range Order in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics by Raman Spectroscopy", *Mater. Res. Bull.*, **25**, 539 (1990)
 16. J.D. Mackenzie, R. Xu, and X. Yuhuan, "Ultrastructure Processing of Thin Crystalline Films", *Chemical Processing of Advanced Materials*, edited by L.L. Hench and J.K. West, pp.365-376, John Wiley & Sons, 1992
 17. Hui-Chieh Wang and Walter A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825 (1990)
 18. 강동현 · 윤기현, " $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹스의 전기적 특성", 한국요업학회지, **26**(5), 712 (1989)
 19. G.A. Smolenskii and A.I. Aranovaskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Compounds", *Soviet Phys. Solid State*, **1**(10), 1429 (1960)
 20. S. Govil, P.N. Kapoor, and R.C. Mehrotra, "Double Isopropoxides of Niobium and Tantalum with Alkaline Earth Metal", *J. Inor. Nucl. Chem.*, **38**(1), 172 (1976)