

Sol-Gel 법으로 제조한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 유전 특성

장장호*, 이영준*, 이성갑**, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과 ** 서남대학교 전자공학과

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

Chung Jang-Ho*, Lee Young-Jun*, Lee Sung-Gap**, Lee Young-Hie*

*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ., **Dept. of Electronics Eng. Seo Nam Univ.

ABSTRACT

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramic thin films were fabricated from an alkoxide-based solution by Sol-Gel method. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramic thin films were formed by spin coating method on Pt/SiO₂/Si substrate at 3000rpm for 30 seconds. The coating process was repeated 6 times and then heat-treated at temperature between 500~800[°C] for 1 hour. The final thickness of the thin films were about 4800[Å].

The 100% ferroelectric perovskite phases precipitated under the heat-treated at 700[°C] for 1 hour.

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films heat-treated at 700[°C] for 1 hour showed good dielectric constant (812) property.

1. 서 론

최근 전자소자에 대한 경박단소화의 추세에 따라 세라믹 부품에 대해서도 박막화가 강하게 요구되고 있다. 특히 반도체 분야의 집적 요소기술중 절연 및 유전박막 기술분야에 PZT, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 perovskite구조를 갖는 고 유전재료 박막의 필요성이 증가하고 있으며, 2000년대에 Giga DRAM으로 가기 위해서는 선폭이 작아짐에 따라 박막의 두께도 얇아져야 하기 때문에 Giga DRAM의 성패는 강유전성, 고유전율의 PZT계 박막 제조기술에 달려있다고 해도 과언이 아니다. 특히 PZT계는 일반적인 유전성질 이외에 압전성, 초전성, 강유전성을 가지고 있어 세라믹 박막재료로 각광을 받고있다.1)2)

재료를 박막화하면 1) 복합화 및 집적화가 가능하다. 2) 가공이 용이하다. 3) 재료의 열적, 기계적, 화학적 특성의 조절이 가능하다. 4) 고가의 재료일 경우 박막화함으로써 원가절감 효과가 있으며, 5) 고 신뢰성을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

세라믹스 박막의 제조방법으로는 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition), Sputtering, 진공증착(Evaporation), 이온 빔 증착(Ion Beam Deposition), Sol-Gel법 등이 있으며, 특히 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 단순성 등에서 여타의 박막 제조공정에 비해 유리하다.3)

세라믹스 박막의 경우 전도전자의 표면분산에 기인하여 비저항은 박막의 두께에 영향을 받지만 유전성질은 두께의 영향을 받지 않는다. 그러나 실제로 세라믹스 박막을 제조하여 특성을 측정하여 보면 편층, 박막의 불연속성, 결함등에 의해 bulk에서의 값들과 많은 차이를 보인다. 앞으로 복합 산화물계 박막을 이용하기 위해서는 원하는 조성의 박막을 제조하는 공정개발과 더불어 이 문제가 해결되어야 한다고 본다.4)

본 연구에서는 조성 변동 상경계 부근에 위치한 조성들이 우수한 유전적 특성을 나타낸다는 기존의 보고를5) 근거로하여 Zr/Ti의 비가 약 1:1인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성을 선택하였으며, Sol-Gel법을 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ stock solution을 만든 후, 촉매를 첨가하고 부분 수화하여 0.3 M의 coating solution을 제조하였다. 제조된 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 spin coating 하여 박막을 형성한 후, 제조조건에 따른 구조적, 유전적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate tri hydrate[Pb(CH₃COO)₂·3H₂O], Zirconium n-propoxide[Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium isopropoxide[Ti(OCHCH₃CH₂)₄]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125°C인 2-Methoxyethanol (2MOE)(CH₃OCH₂CH₂OH)를 사용하였다. 먼저 시료를 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성식에 따라 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였다.

coating solution의 최종농도는 0.3 M(molar)로 조절하였으며, 제조과정중 용액이 공기중의 수분과 반응하는것을 방지하기 위하여 수분이 제거된 질소 분위기하에서 제조하였다. 기판은 Pt/SiO₂/Si를 사용하였으며, Acctone, Methanol, 증류수 순으로 세척하여 유기 불순물을 제거하고 마지막으로 고순도의 질소로 증류수를 제거한 후, 건조하여 준비하였다. coating solution의 농도조절 및 수화 과정중에 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2[µm]의 syringe filter (German Science 4225)를 장착하여 제거하였다.

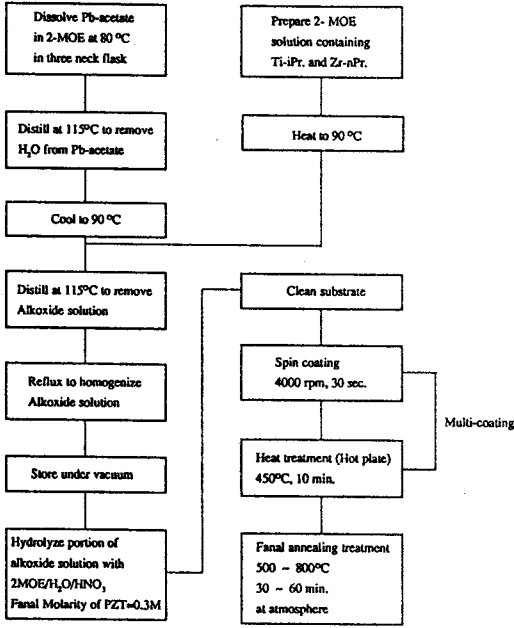


그림 1. Sol-Gel 법에 의한 PZT 박막의 제조공정

형성된 박막은 직경 250[μm]의 마스크로 은(Ag)전극을 진공 증착(thermal evaporation)하여 상부전극을 부착한 후, 제반특성을 측정하였다. 그림 2는 측정에 사용한 박막의 단면도이다.

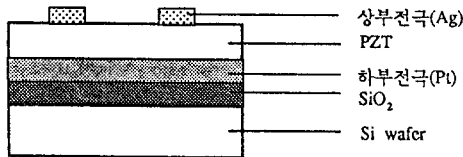


그림 2. 측정에 사용한 박막의 단면도

2-2. 측정

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Sol의 가열 과정에서 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하여 박막의 제조조건 및 특성변화를 조사하기 위해 DTA/TGA(STA1500, Stanton) 등의 열분석 실험을 하였다. 이때 온도 상승율은 2.5[°C/min.]로 하여 공기중에서 측정하였다.

SEM(S35M, Philips), XRD(X-ray generator, D/MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 열처리 온도에 따른 결정학적 특성 및 미세구조를 관찰하였다.

온도 변화에 따른 유전상수는 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 이용하여 박막의 정전용량을 측정한 후, IRE규정 6에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 3000rpm에서 30초간 spin coating 하였으며, 400[°C]에서 10분간 건조하고 500~800[°C]에서 1시간 열처리하여 박막을 형성하였다. coating회수는 6회로 하였으며, 이때 막의 두께는 4800[Å] 정도였다.

그림 3은 30[°C]에서 750[°C]까지 온도변화에 따른 시차열분석(DTA) 및 중량열분석(TGA) 실험 결과이다. 중량손실을 동반한 100[°C]부근의 발열 피크는 흡착수분의 탈수 및 용매 휘발에 기인한 것이며, 302[°C]부근의 발열 피크는 잔류 유기불순물의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 490[°C]부근과 560[°C]부근의 작은 흡열 피크는 각각 pyrochlore 상의 생성 및 pyrochlore 상에서 perovskite 상으로의 상전이가 일어나는 온도로 생각된다.

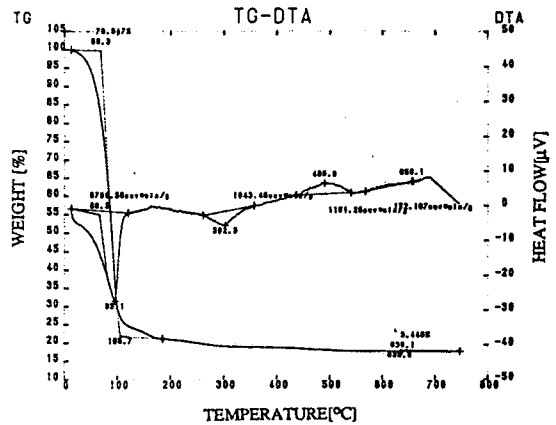


그림 3. 온도변화에 따른 시차 열분석(DTA) 및 중량 열분석(TGA)

그림 4는 500~800[°C]에서 1시간 열처리한 박막의 X-선 회절 모양이다. 500[°C]에서 열처리한 박막의 경우 반응이 불완전하여 pyrochlore상이 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 pyrochlore상은 점차 감소하고 perovskite상이 생성되기 시작하여 700[°C] 이상의 온도에서는 완전한 perovskite상이 형성됨을 알 수 있었다.

사진 1의 (a)-(d)는 500~800[°C]에서 1시간 열처리한 박막을 저 배율의 광학현미경으로 관찰한 것이며, (c)는 700[°C]에서 1시간 열처리한 박막의 SEM사진이다. 700[°C]에서 열처리한 박막의 경우 perovskite상으로 되어있는 round sphere (rosettes)구조가 관찰되었다. 기

그림 5는 열처리 조건 및 온도 변화에 따른 박막의 유전상수를 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700 [°C]에서 1시간 열처리한 경우로 확인되었으며, 상온에서의 유전상수도 812로 가장 양호한 값을 나타내었다. 상전이 온도는 375 [°C] 부근으로 관찰되었다.

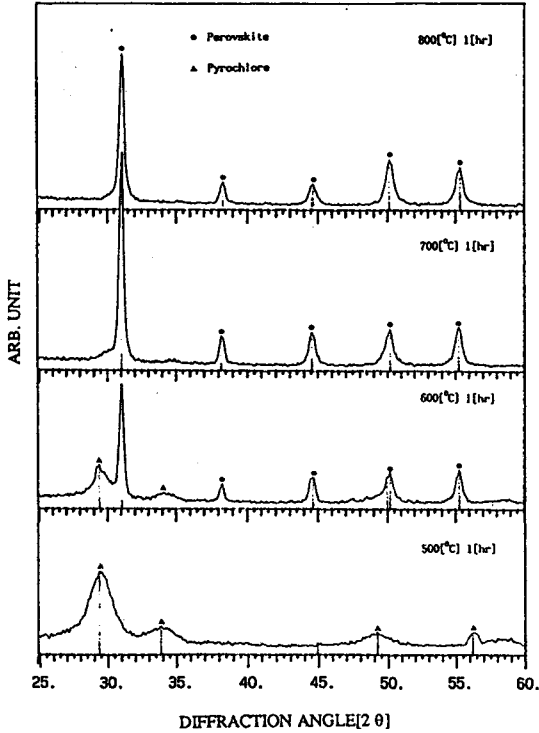


그림 4. 열처리 온도에 따른 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 X-선 회절모양

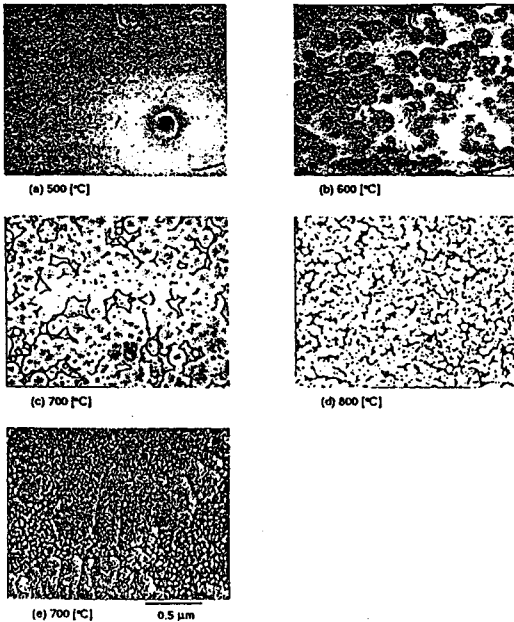


사진 1. 열처리 온도에 따른 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 미세구조

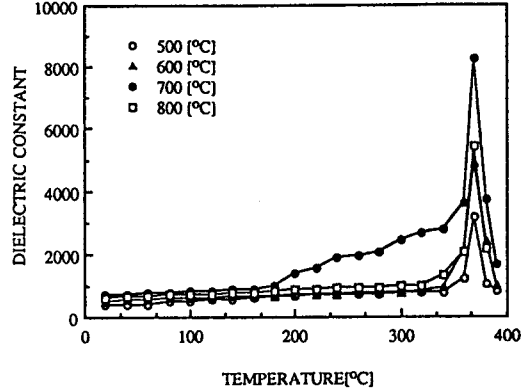


그림 5. 열처리 온도 및 온도변화에 따른 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 유전상수

4. 결 론

본 연구에서는 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3000 rpm에서 30초간 6회 코팅한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 두께는 4800[Å] 정도였다.
2. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 결정상은 700[°C] 이상의 온도에서 완전한 perovskite상으로 관찰되었다.
3. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 최적의 열처리 조건은 700[°C], 1시간으로 확인되었다.
4. 700[°C]에서 1시간 열처리한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 812로 양호한 유전 특성을 나타내었으며, 상전이 온도는 370[°C] 부근이었다.

참고 문헌

1. "Thin / Thick Flim 기술의 현황과 전망에 관한 조사사업" 한국과학기술연구원, 1991
2. K.D.Budd, S.U.Dye and D.A.Payne, "Sol-Gel Processing of $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT, PLZT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., 36, 1072, 1985
3. "Handbook of Thin Flim Technology", McGraw- Hill, 1970
4. A.H.Carim et al, "Microstructure of Solution-Processed PZT Thin Flim" J. Am. Ceram. Soc., Vol.74(6), pp. 1455 ~ 1458, 1991
5. B.Jaffe et al, "Piezoelectric Ceramics" Academic Press, 1971
6. "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol.46, pp. 764 ~ 778, 1058
7. Charles.D.E.Lakeman, "Factor Affecting the Sol-Gel Processing of PZT Thin Layer", CT, Vol. 25, P. 413, 1992