Sol-Gel 법에 의한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 유전 및 전기적 특성

정장호*○, 류기원**, 배선기***, 이영희*
*광운대학교 전자재료공학과, **여주전문대학 전자과
***시립인천대학교 전기공학과

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

Chung Jang-Ho*○, Ryu Ki-Won**, Bae Seon-Gi***, Lee Young-Hie*
*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ.
**Dept. of Electronic Eng. Yeo Joo Technical College
***Dept. of Electric Eng. In Chon 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 $Pt/SiO_2/Si$ substrate at 4000[rpm] for 30 [sec.]. Coated specimens were dried on the hot-plate at 400[°C] for 10[min.]. The coating process was repeated 6 times and then sintered at temperature between 500 ~ 800[°C] for 1 hour.

The ferroelectric perovskite phases precipitated under the sintering of 700[°C] for 1 hour. $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films sintered at 700[°C] for 1hour showed good dielectric constant (2133) and dielectric loss (2.2[%]) properties. The switching voltage, switching time and leakage current density were 3.0[V], 1.7[μsec.], 160[pA/cm²], repectively.

1. 서 론

최근 전자소자에 대한 경박단소화의 추세에 따라 반도체 분야의 절연 및 유전 박막기술 분야에 PZT, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 등의 perovskite구조를 갖는 고유전재료 세라믹 박막의 필요성이 증가하고 있다. 특히 PZT계는 일반적인 유전성질 이외에 압전성, 초전성, 강유전성을 가지고 있어 기능성 박막재료로 각광을 받고있다.[1]

세라믹스 박막의 제조방법으로는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), Sputtering, 진공증착(Evaporation), 이온 빔 증착 (Ion Beam Deposition), Sol-Gel법 등이 있으며, 그중 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 단순성 등에서 여타의 박막 제조공정에 비해 유리하다.[2]

1985년 Budd[3]등은 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여 $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT, PLZT 박막을 제조하였으며, 1988년 M, Sayer[4]는 acetic acid를 용매로 사용하고 ethylene glycol을 첨가하여 균질한 PZT 박막을 얻었다. 1991년 N.Touge[5]등은 acetylacetone을 첨가하여 완전한 페로브스카이트 구조를 얻었으며, 최근까지도 Sol - Gel법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 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, 촉매(HNO_3)와 용액안정제(acetylacetone)를 첨가하고 부분수화하여 0.3 M의 coating solution을 제조하였다. 제조된 용액을 $Pt/SiO_2/Si$ 기판위에 spin coating하여 박막을 형성한 후, 제조조건에 따른 유전 및 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실 험

2-1. 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate tri hydrate[$Pb(CH_3COO)_2\ 3H_2O$], Zirconium n-propoxide[$Zr(OCH_2CH_2CH_3)]_4$, Titanium isopropoxide [$Ti(OCHCH_3CH_3)]_4$를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125[°C]인 2-methoxyethanol(2MOE)[$CH_3OCH_2CH_2OH$]를 사용하였다.

먼저 시료를 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성식에 따라 평량한 후, 제조 공정에 따라 박막을 제조하였다.

기판은 $Pt/SiO_2/Si$를 사용하였으며, acetone, methanol, 증류수 순으로 세척하여 유기 불순물을 제거하고 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.

형성된 박막은 직경 250[μm]의 마스크로 금(Au)전극을 진공증착(thermal evaporation)하여 상부전극을 부착한 후, 제반 특성을 측정하였다.

2-2. 측정

박막의 제조조건 및 특성 변화를 조사하기 위해 Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Sol을 DTA/TGA(STA1500, Stanton) 등의 열분석 실험을 하였다.

SEM(535M, Philips), XRD(X-ray generator, D/MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$박막의 소결 온도에 따른 결정학적 특성및 미세구조를 관찰하였다.

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

Sawyer-Tower회로를 이용하여 이력곡선을 측정한 후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다.

스위칭 전압은 LCR-meter를 이용하여 인가전압을 -5[V]에서 5[V]로 변화시키면서 박막의 정전용량을 측정한 후, 구하였다.

스위칭 시간은 그림 1의 회로를 이용하여 측정하였다. 이때 펄스의 인가전압을 -5[V] 에서 5[V]로 일정하게 하고 주기는 300[μsec.]로 하였다.

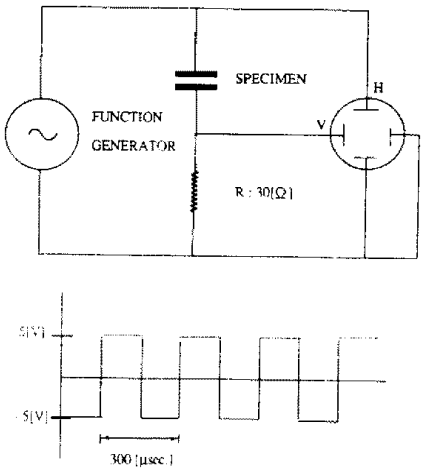

그림 1. 스위칭 시간의 측정회로와 인가펄스

누설전류는 DC 5[V]를 인가하면서 시간에 따른 전류의 변화를 electro-meter로 측정하여 그때의 전류값을 전극면적으로 나누어 전류밀도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 500~800[℃]에서 1시간 소결한 박막의 X-선 회절모양이다. 500[℃]에서 소결한 박막의 경우 반응이 불완전하여 pyrochlore상이 관찰되었으나, 소결 온도가 증가함에 따라 pyrochlore상은 점차 감소하고 perovskite상이 생성되기 시작하여 700[℃]이상의 온도에서는 완전한 perovskite상이 형성됨을 알 수 있었다.

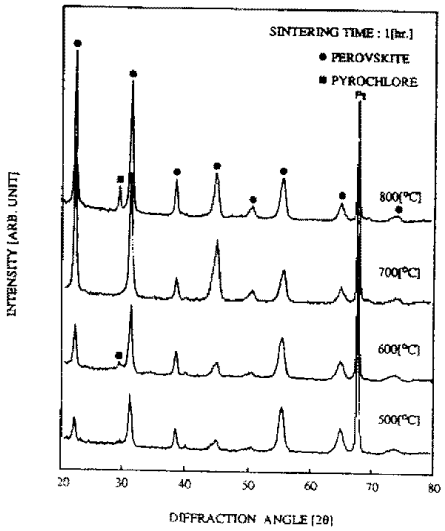

그림 2. 소결온도에 따른 PZT(52/48)박막의 X-선 회절모양

사진 1의 왼쪽은 500~800[℃]에서 1시간 소결한 박막을 저배율의 광학현미경으로 관찰한 것이며, 오른쪽은 같은 조건으로 소결한 박막의 SEM사진이다. 700[℃]에서 소결한 박막의 경우 perovskite상의 round sphere (rosettes)구조가 관찰되었다.[7]

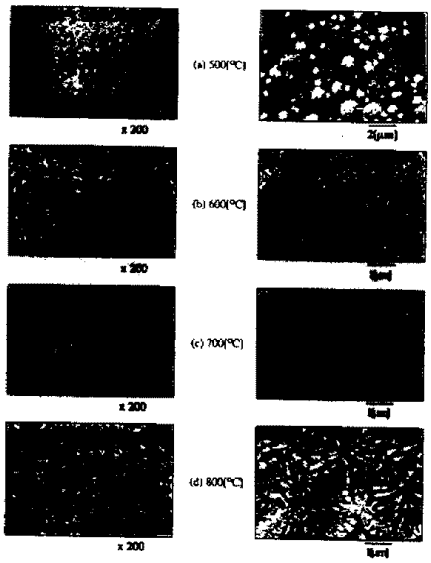

사진 1. 소결온도에 따른 PZT(52/48)박막의 미세구조

그림 3은 소결 온도에 따른 박막의 유전특성을 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조 조건은 700 [°C] 에서 1시간 소결한 경우로 확인되었으며, 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2 [%]로 양호한 특성을 나타내었다.

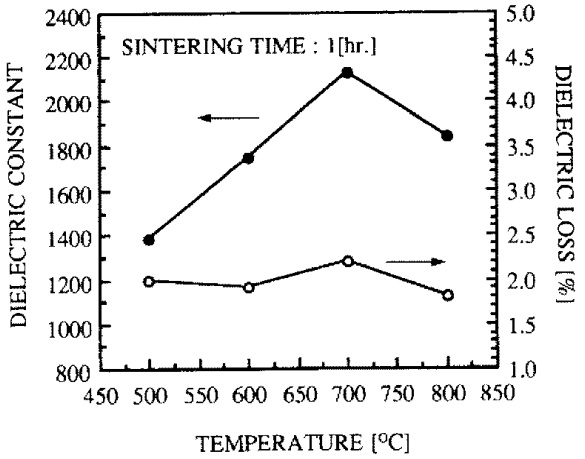

그림 3. 소결 온도에 따른 PZT(52/48)박막의 유전특성

그림 4는 소결 온도에 따른 박막의 강유전 특성을 나타낸 것이다. 700 [°C] 에서 1시간 소결한 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.80[μC/cm²], 17.2[kV/cm]의 최대값을 나타내었다.

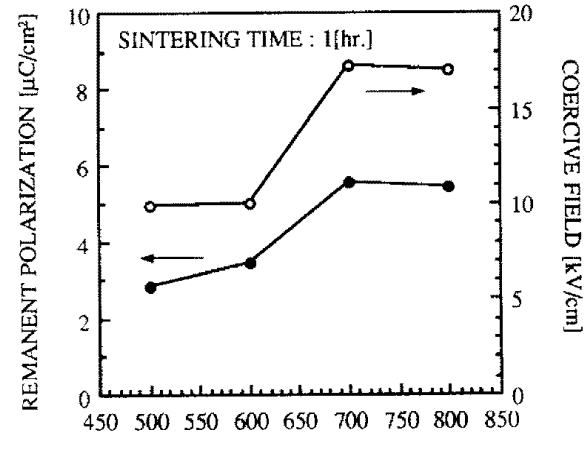

그림 4. 소결 온도에 따른 PZT(52/48)박막의 강유전 특성

그림 5는 700[°C]에서 1시간 소결한 박막에서 스위칭 전압을 관찰하기 위하여 측정한 C-V특성 곡선이다. 전압 인가에 따른 정전용량은 잔류분극 특성과 비슷한 경향을 나타내었으며, 스위칭 전압은 3.0[V]를 나타내었다.

그림 6은 700 [°C] 에서 1시간 소결한 박막의 시간에 따른 누설전류밀도를 나타낸 것이다. 박막의 전극에 + 5[V] 의 전압을 인가하면 과도한 전류가 흐르기 시작하여 초기 70초간 급격히 감소한 후, 160[pA/cm²]에서 정상상태에 도달하였다. 초기 누설 전류밀도의 큰 변화는 불순물이나 격자 결함보다 계면에서의 상호확산에 의한 공간 전하층의 영향이 우세하기 때문인 것으로 사료된다.

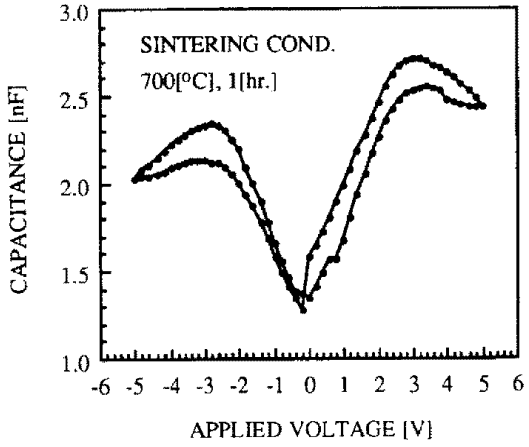

그림 5. PZT(52/48) 박막의 C - V 특성

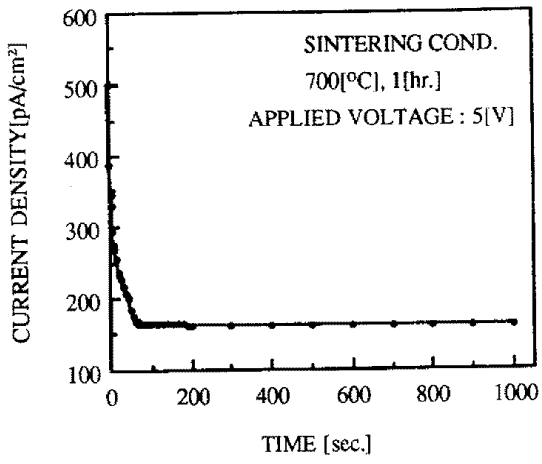

그림 6. PZT(52/48) 박막의 누설전류밀도

4. 결 론

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

1. 700[°C], 1시간 소결한 경우 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 결정상은 perovskite상으로 관찰되었다.

2. 700[°C]에서 1시간 소결한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$박막의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]로 양호한 유전 특성을 나타내었다.

3. 700 [°C] 에서 1시간 열처리한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 경우 잔류분극 및 항전계값이 각각 5.80[μC/cm²], 17.2[kV/cm]의 최대값을 나타내었다.

4. 700 [°C] 에서 1시간 열처리한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 박막의 경우 스위칭 전압, 스위칭 시간 및 누설전류밀도는 각각 3.0[V], 1.7[μsec.], 160[pA/cm²]를 나타내었다.