

논문 95-4-4-11

Sol-Gel법으로 제작한 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 압전박막의 특성

尹和重*, 林武悦*, 丘庚完**

The Characteristics of $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Piezoelectric Thin Film Made by Sol-Gel Method

Wha-Joong Yoon, Moo-Yeol Lim, Kyung-Wan Koo

요 약

금속 alkoxide를 출발물질로 PZT-PNN 3성분계 압전박막을 제작하여, 박막의 결정성과 전기적 특성을 평가하였다. 박막의 X-RD 분석결과 550°C 소결온도에서 결정성이 가장 양호하였다. D-E 이력곡선의 관측 결과 항전계는 28.8 kV/cm, 잔유분극은 18.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 박막의 진성과괴전압은 76.0 ~ 27.0 MV/m이었고, 소결온도가 상승함에 따라 특성이 저하되었다. 박막의 비유전율은 조성비에 따라 (50:40:10)은 406, (50:30:20)은 1084, (45:35:20)은 723, (40:40:20)은 316이었다.

Abstract

In order to fabricate the piezoelectric thin film of the PZT-PNN ternary compound, the metal alkoxides were used as starting materials. The electrical and crystalline properties of the thin film were evaluated. The X-RD study shows that the crystallization of the film is optimized at 550°C of sintering temperature. According to the D-E hysteresis curve, the coercive field is 28.8 kV/cm, and the remanent polarization is 18.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The break down voltages of the thin films are 76.0 ~ 27.0 MV/m. When the sintering temperature is raised, the break down voltage is lowered. As a result of measuring the C-V characteristic curve of the ternary compound piezoelectric thin film, the relative dielectric constants are 406 for the composition (50:40:10), 1084 for the composition (50:30:20), 723 for the composition (45:35:20) and 316 for the composition (40:40:20).

1. 서 론

PZT(lead-zirconate lead-titanate)는 그 재료가 가지고 있는 높은 유전상수, 압전성, 광학적 특성, 큰 절연저항, 열적 화학적 안정성 그리고 초전성으로 인해 광범위하게 응용이 가능한 재료이다. 특히 PZT 2성분계(PbTiO_3 , PbZrO_3)에 복합 페로프스카이트형 화합물

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, 등을 첨가한 3성분계 압전 세라믹스는 PZT와 비교하여 PbO의 휘발이 적고 소성이 용이하며, 3성분계 세라믹스에 다시 각종 첨가제를 첨가하여 유전, 압전특성을 대폭 개선할 수 있고, PZT의 상경계가 점인 것에 비해 3성분계에서는 상경계가 선으로 확대되어 각종 용도에 적합한 다양한 특성을 가진 재료를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다^[1].

최근 PZT 박막에 대한 연구는, PZT가 가지고 있는 고유전율을 이용하여 DRAM의 커패시터 절연막로의 적용성을 검토하는 연구가 활발하게 진행되고 있으나^[2-5], 압전성을 이용하는 경우에는 bulk 형태의

* 충남대학교 자연과학대학 물리학과
(Dept. of Physics, Chungnam Nat'l Univ.)

** 영동공과대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics Engineering, Young Dong
Institute of Technology)

<접수일자 : 1995년 6월 30일>

PZT를 polishing하여 micro order의 두께로 얇게 하여 사용하거나^[6] ZnO 등의 박막이 이용되고 있는 실정이다^[7].

PZT 박막을 제작하는 방법에는 sputtering법, 전자 빔 증착법, 이온 빔 증착법 등의 기상법과 MOCVD, sol-gel법 등의 액상법이 있다^[8]. sol-gel법은 용액으로부터 coating-건조-축합(gel화)-소결의 과정을 통해 고상의 무기재료를 제작하는 방법으로 상온에서 액상으로 시료를 다루기 때문에 공정이 간편하고 여러 가지의 반응변수들을 조절해서 반응속도의 제어가 용이하며 함유된 유기물들의 다양성으로 일체형(monolithic) gel, 박막, 섬유, glass등으로의 다양한 제도가 가능하며 성분비를 정확하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있어서^[9] 최근 산화물계 초전도 막이나^[10] 강유전성 박막^[11,12], 산화물 박막^[13] 등의 제작에 많이 이용되고 있다. 본 연구에서는 유기 금속을 출발물질로 sol-gel spin coating 법을 이용하여 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 3성분계 압전 박막을 제조하고, 물리적 및 전기적 특성을 평가하였다.

II. 실험 및 측정

1. 박막 제조

3성분계 PZT의 출발물질로 Pb acetate, Zr propoxide, Ti propoxide, Ni acetate, Nb ethoxide를 사용하였다. 각 source들을 용해하는 용매로는 metal-acetate 내에 부착되어 있는 H₂O를 제거하기 위해 비등점이 128℃인 iso-metoxo-ethanol(IME)을 용매로 사용하였다. 출발물질을 혼합후 가수분해에 안정한 chelate 화합물을 형성하도록 diethanolamine (DEA)을 첨가하였다^[14].

출발물질의 가수분해를 방지하고 재료 내의 H₂O를 제거하기 위해 질소분위기에서 120℃로 분류와 증류를 하였고, 온도의 안정성을 위해 oil 중탕하였다. Pb-Ti, Pb-Zr 및 $Pb(Ni_{1/3}, Nb_{2/3})$ 용액을 각각 ① 50:40:10, ② 50:30:20, ③ 45:35:20, ④ 40:40:20 mol %로 혼합하여 혼합비가 다른 4 종류의 용액을 제조하였다.

Sol 용액의 건조 조건과 열처리 조건을 선정하기 위해, sol 용액의 온도에 따른 중량변화를 열중량 분석기로 분석하였다.

Spin-coating을 위한 기판은 Pt와 Pt를 sputter한 Si 기판을 사용하였다. Sol 용액이 polymer gel을 형성

하도록 coating 전에 H₂O를 첨가하였다. Spiner의 회전속도는 초기에 800rpm, 최종 4000rpm으로 하였다.

Spin-coating한 기판을 건조시키기 위해 40℃에서 12시간동안 자연 건조 후, 분당 1℃의 승온율로 120℃에서 5시간 이상 유지하였다. 소결과정은 예비소결과 본소결로 나누어서 실시하였는데, 예비소결은 350℃에서 30분간 실시하였고, 휘발되는 유기물을 원활하게 제거하기 위해 로 내에 질소의 흐름을 유지하였다. 본소결 온도는 450℃에서 50℃ 간격으로 700℃까지 6가지의 소결온도를 설정하여 실험을 하였고, 각 소결온도에 따른 결정성 및 전기적 특성의 변화를 조사하였다. 박막의 열처리 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

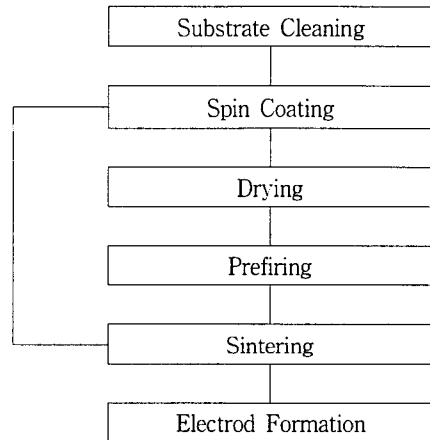


그림 1. 박막 열처리 공정의 개략도

Fig 1. Schematic diagram of the sintering process of thin film.

2. 박막의 특성 평가

박막의 두께와 하부전극과 박막의 계면구조를 밝히기 위해 단면 SEM 촬영을 하였다. SEM과 광학현미경으로 박막의 표면을 촬영하여 표면의 치밀성, grain의 형태, crack, pin hole의 생성여부 등을 조사하였다.

열처리에 따른 박막의 결정성을 평가하기 위해 박막 X-RD α 1.5406Å로 막의 결정성을 측정하였다. SIMS를 사용하여 박막의 구성성분비와, 하부전극인 Pt 층이 안정하게 유지되는지, 특히 Ti buffer층이 Si 기판 내의 Si가 확산되는 것을 방지하였는지 등을 조사하였다.

제작된 박막의 강유전성을 평가하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력곡선을 관찰하였고, 이를 통해 항전계와 잔류분극을 측정하였다. 자동화된 HP 4194A Impedance Analyzer를 이용하여 박막의 I-V 및 C-V 특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 박막의 물성

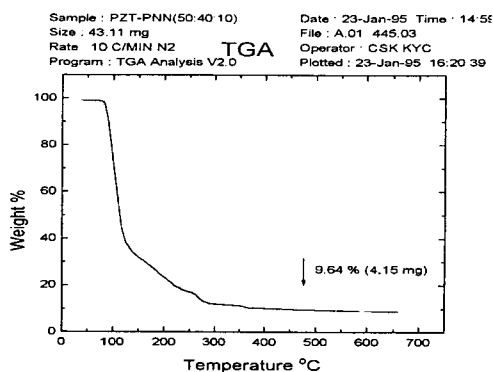


그림 2. 3성분계 PZT 용액의 열중량 분석 데이터
 Fig. 2. TGA data of 3 compound PZT solution

그림 2는 3성분계 PZT 용액을 열중량 분석기로 분석한 데이터이다. 그림에서 보는 바와 같이 중량 변화는 약 90°C 까지는 매우 적다가 90°C부터 120°C까지 급격한 변화를 보이고 120°C에서 270°C 사이에서는 약간 큰 변화를 그리고 270°C 이상에서는 중량 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 보아 본 실험의 건조 온도는 120°C, 예비소결 온도는 350°C로 하였다.

그림 3은 Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판상에 10회 coating한 박막의 단면 SEM 사진(40,000배)이다. 사진에서 보는 바와 같이 박막이 Ti buffer 층에 의해 보호되어 Pt 위에서 잘 성장한 것을 알 수 있다. 박막과 각 전극 및 하부기판의 계면에서도 특별한 반응은 관찰되지 않는다. 박막의 두께는 약 5000 Å이다.

그림 4는 Pt/Ti/Si 기판상에 coating한 3성분계 PZT 박막의 SIMS 분석 데이터이다. 막의 정확한 성분비는 알 수 없지만, 깊이방향으로 조성이 균일함을 알 수 있었다. 또한 800Å 두께의 Ti buffer 층은 하부 기판의 Si이 Pt 전극으로의 외향 확산을 충분히 방지

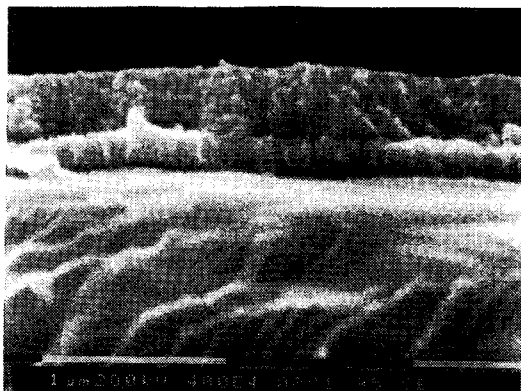


그림 3. Pt/Ti/Si 기판상의 PZT 박막의 단면 SEM 사진.

Fig. 3. Cross-sectional SEM micrograph of PZT thin film on Pt/Ti/Si substrate.

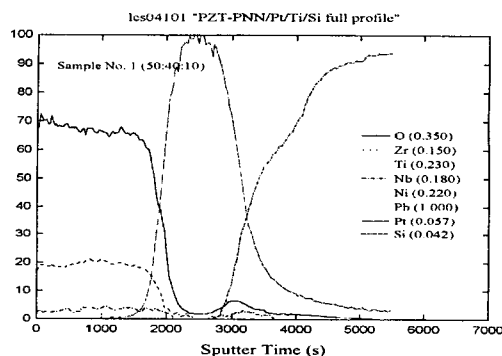


그림 4. Pt/Ti/Si 기판상의 PZT-PNN 박막의 SIMS 데이터.

Fig. 4. SIMS depth profile of PZT-PNN thin film on Pt/Ti/Si substrate.

함을 알 수 있었다.

그림 5는 Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판상에 ①번 용액을 450°C ~ 700°C로 소결한 것이다. 결정성은 Pt (111) 방향으로의 배향성이 두드러지며 (111) 방향의 peak는 550°C의 소결온도에서 가장 크고 (212) 방향의 peak는 650°C의 소결온도에서 가장 크게 나타났다. 그러나 (212) 방향의 peak는 소결온도 변화에 대한 일양성이 결여되어 있기 때문에, (111) 방향의 결정성을 고려할 때 550°C의 소결온도에서 결정성이 가장 좋아진 다 할 수 있다. (212) peak가 650°C에서 갑자기 커진

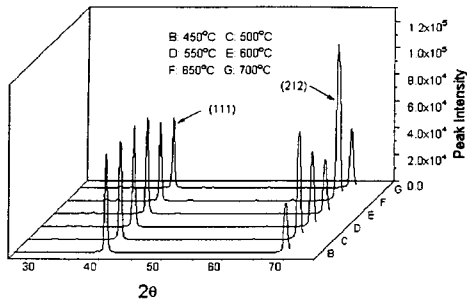


그림 5. 소결온도에 따른 PZT-PNN 박막의 X-RD.
Fig. 5. X-RD data for thin film sintered at various temperature.

원인과, (111) peak가 600°C 이상에서 작아지는 원인은 아직 규명하지 못하였다. PZT-PNN계 세라믹스를 분말소결법을 통해 bulk 형태로 소결할 때의 소결온도인 800°C ~ 1300°C^[15-17]와 비교해 볼때, sol-gel법을 이용한 박막의 소결온도가 현저히 낮다는 것을 알 수 있다.

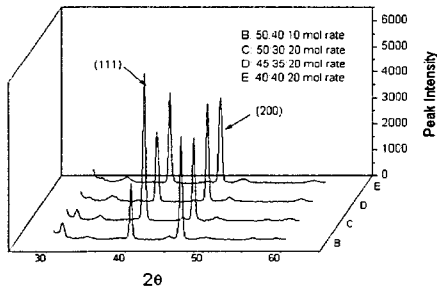


그림 6. 조성비에 따른 PZT-PNN 박막의 X-RD.
Fig. 6. X-RD data for PZT-PNN thin film with various composition.

그림 6은 Pt 기판상에 성장한 PZT-PNN 박막의 조성비의 변화에 따른 X-RD 데이터이다. Bulk에서의 결정형은 50:40:10, 50:30:30, 45:35:20의 성분비는 삼방정계, 40:40:20의 성분비는 삼방정계와 정방정계의 상경계에 해당되나^[18] 박막의 결정형은 하부전극 금속의 결정 격자 상수에 의존성을 갖기때문에 Pt의 (111), (200) 방향과 격자상수가 유사한 PZT-PNN (111)과 (200) 방향의 peak만이 관측된다.

2. 박막의 전기적 특성

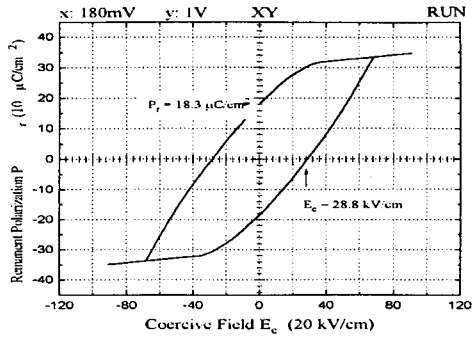


그림 7. PZT-PNN 박막의 P-E 이력 곡선
Fig. 7. The hysteresis curve of PZT-PNN thin film

그림 7은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 인가 전압 5V 주파수 1kHz로 측정된 P-E hysteresis 곡선을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 박막의 항전계는 28.8 kV/cm, 잔류분극은 18.3 μC/cm²이었다.

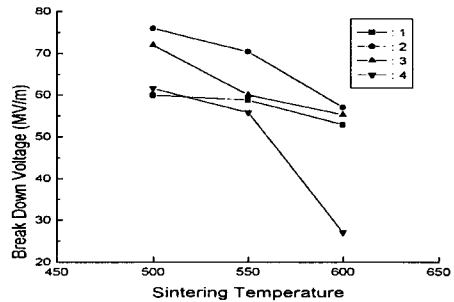


그림 8. 소결온도에 대한 진성파괴전압 곡선.
1: (50:40:10), 2: (50:30:20), 3: (45:35:20), 4: (40:40:20) mol 비.
Fig 8. Break down voltage vs sintering temperature curve. 1: (50:40:10), 2: (50:30:20), 3: (45:35:20), 4: (40:40:20) mol rate.

그림 8은 소결온도의 변화에 따른 진성파괴전압을 나타낸 것이다. 소결온도가 올라갈 수록 파괴전압이 낮아지는 것을 알 수 있다.

표 1. 3성분계 PZT 박막의 진성파괴전압.

Table 1. Break down voltage for 3 compound PZT thin film.

Unit: MV/m

Mol Rate Sin. Tem	① 50:40:10	② 50:30:20	③ 45:35:20	④ 40:40:20
500°C	60.0	76.0	72.0	61.6
550°C	58.8	70.4	60.0	55.8
600°C	52.8	57.0	55.2	27.0

Unit: MV/m

Mol Rate Sin. Tem	① 50:40:10	② 50:30:20	③ 45:35:20	④ 40:40:20
500°C	60.0	76.0	72.0	61.6
550°C	58.8	70.4	60.0	55.8
600°C	52.8	57.0	55.2	27.0

PZT 박막의 C-V 특성을 평가하기 위해 HP 4194A RF Impedance Analyzer를 사용하여 1kHz 1V의 전압으로 C값을 측정하였다. 각 시료의 비유전율은 ① 50:40:10 mol 비에서는 406, ② 50:30:20 mol 비에서는 1084, ③ 45:35:20 mol 비에서는 723, ④ 40:40:20 mol 비에서는 316 이었다. 이를 Suzuki 등의 700, G. Yi 등의 260^[20], Fukushima 등의 300 등과 비교하면 대부분 큰 값이며 특히 ②번 성분비는 다른 보고에 비해 월등히 큰 값이라 하겠다.

III. 결 론

유기금속을 출발물질로 사용하고 sol-gel spin coating 법으로 형성한 3성분계 PZT 압전 박막의 물리적 및 전기적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 용액의 열중량 분석 결과 건조는 90°C~120°C, 예비 소결은 300°C~400°C의 온도가 적합하다고 사료된다.
- 단면 SEM과 SIMS 분석 결과 Ti buffer 층이 하부 기판의 Si이 상부박막으로 침입하는 것을 잘 막아 주었다.
- 3성분계 PZT 박막의 결정성 : 550°C 소결온도에서 (111) 방향의 결정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.
- P-E 이력 곡선 측정 결과 항전계는 28.8 kV/cm, 잔류분극은 18.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.
- 박막의 C-V 특성곡선을 측정된 결과 비유전율은 ① (50:40:10)은 406, ②(50:30:20)은 1084, ③(45:35:20)은 723, ④(40:40:20)은 316이었다.
- 박막의 진성파괴전압은 다음과 같다.

IV. 참고문헌

- [1] 中重治, 早川茂, 電子材料セラミクス, オーム社, 東京, pp.39~42, 1986.
- [2] John Carrano, Chandrasekhara Sudhama, Jack Lee, "Electrical and Reliability Characteristics of Lead-Zirconate-Titanate (PZT) Ferroelectric Thin Films for DRAM Applications", IEEE IEDM, pp.255~258, (1989)
- [3] Norman Abt, Michael Brassington, Robert Broze, "Ferroelectric PZT Thin Films ULSI Memory Application", Extended Abstracts of 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, pp.189~191, 1991.
- [4] Noboru Tohge, Satoshi Takahashi, "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Thin Film by the Sol-Gel Process", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 1, pp.67~71, 1991.
- [5] 有馬秀明, "ゾル-ゲル法による強誘電體薄膜の形成", 月間 Semiconductor World, pp.144~148, 1992.8.
- [6] F. Stuart Foster, Linda K. Ryan and Daniel H. Turnbull, "Characterization of Lead Zirconate Titanate Ceramics for Use in Miniature High-Frequency (20-80 MHz) Transducers", IEEE, Vol. 38, No. 5. pp.446~453, 1991.
- [7] 김영진, 박옥동, 김기완, "표면탄성과 필터를 위한 ZnO 박막의 특성", 센서학회지, 제 4권, 제 2호, pp.45~50, 1995.
- [8] 左藤弘明 외, 新・壓電材料の製造と應用, シーエムシー, 東京, pp.39~42, 1986.
- [9] 김형식 외, "졸겔법에 의한 BaTiO₃계 및 PZT계 유전재료 개발 연구", 한국전기연구소, 과학기술처 특별개발연구사업보고서, pp.7~9, 1991.
- [10] 정형진, 박홍순, 이전국, 송진태, "YBCo 고온 초전

- 도체 후막의 제작 및 특성연구”, 한국요업학회지, 제 27권, 제 3호, pp.299~310, 1990.
- [11] P. C. Joshi, Abhai Mansingh, M. N. Kamalasanan, Subhas Chandra, “Structural and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel technique”, Appl. phys. Lett., Vol. 59, No. 19, pp.2389~2390, 1991.
- [12] Sumio Sakka and Teshinobu Yoko, “Organometallic-Derived Ceramics”, Ceramics International, Vol. 17, pp.217~225, 1991.
- [13] Gopouskouleli “Metallorganic Compounds as Pre ceramic Materials II. Oxide Ceramics”, Ceramics International, Vol. 15, pp.255-270, 1989.
- [14] 鈴木達彦, 松木理悌, 松田良夫, 小林啓佑, 高橋康隆, “金屬アルコキシド-DEA法によるPZT薄膜の合成と性質”, 日本セラミックス協會學術論文誌, 제 98권, 제 8호, pp. 754~80, 1990.
- [15] 정수태, 남효덕, 조상희, “PNN-PZ-PT계 세라믹스의 안전변위특성”, 한국요업학회지, 제 26권, 제 6호, pp.802~810, 1989.
- [16] 정형진, 손정호, 윤상욱, “ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PTZ}$ 계 세라믹스의 유전 및 압전 특성”, 한국요업학회지, 제 27권, 제 6호, pp.713~720, 1990.
- [17] 박재성, 이기태, 남효덕, “ $\text{Pb}(\text{Zn,Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni,Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 계 세라믹스의 소결 및 전기적 특성”, 한국요업학회지, 제 27권, 제 7호, pp.934~942, 1990.
- [18] E. A. Buyanova, P. L. Sterelers, I. A. Serova and V. A. Isupov, “Ferroelectric Properties of $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Solid Solution”, USSR, Phys. Ser. Vol. 27, pp.1877~1880, 1965.

著 者 紹 介



尹 和 重

1931년생. 1954년 고려대학교 물리학과 졸업(이학사). 미국 Brigham young 대학교 대학원(석사). 1975년 충남대학교 대학원 이학박사학위 취득. 1963 ~ 현재 충남대학교 물리학과 교수. 주관심분야 : 물리음향학



丘 庚 完

1961년생. 1983년 충남대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1985년 충남대학교 전자공학과 석사학위과정 졸업(공학석사). 1992년 충남대학교 전자공학과 박사학위과정 졸업(공학박사). 영동공과대학교 전자공학과 조교수. 주관심분야 : 반도체재료, 전자센서, 압전센서.



林 武 悅

1960년생. 1983년 충남대학교 물리학과 졸업(이학사). 1989년 충남대학교 물리학과 석사학위과정 졸업(이학석사), 1994년 충남대학교 물리학과 박사학위과정 수료. 충남대학교 물리학과 시간강사. 주관심

분야: 음향센서, 압전센서.