

Sol-Gel 법에 의한 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$



薄膜의 電氣的 特性

Electrical Properties of Sol-Gel derived $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Thin Film

임무열*, 구경완**, 한상옥***

(Moo-Yeol Lim, Kyung-Wan Koo, Sang-Ok Han)

Abstract

$PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZT-PNN) thin films were prepared from corresponding metal organics partially stabilized with diethanolamine by the sol-gel spin coating method. Each mol rates of PT:PZ:PNN solutions were #1(50:40:10), #2(50:30:20), #3(45:35:20) and #4(40:40:20), respectively. The spin-coated PZT-PNN films were sintered at the temperature from 500°C to 600°C for crystallization. The P-E hysteresis curve was drawn by Sawyer-Tower circuit with PZT-PNN film. The coercive field and the remanent polarization of #4(40:40:20 mol%) PZT-PNN film were 28.8 kV/cm and 18.3 μ C/cm², respectively. Their dielectric constants were shown between 128 and 1120, and became maximum value in MPB(40:40:20 mol%). The leakage currents of PZT-PNN films were about 9.4×10^{-8} A/cm², and the breakdown voltages were about 0.14 and 1.1 MV/cm. The Curie point of #3(45:35:20 mol%, sintered at 600°C) film was 330°C.

Key Words(중요용어) : Sol-Gel method(졸겔법), $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, Ferroelectric thin films(강유전 박막), Breakdown voltage(진성파괴전압), Curie point(큐리점).

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 상경계의 특성을 이용한 강유전 및 압전 재료이다¹⁾. PZT에 복합 페로프스카이트형 화합물($AB_1B_2O_3$)을 첨가하여 조성을 약간 변화시키거나, 미량의 첨가물을 가함으로써 전기 기계 결합 계수, 유전율, 기계적 품질 계수 등의 특성을 크게 변화시킬 수 있고, 사용 목적에 따라 많은 재료가 얻어지는 장점도 있다²⁾.

재료를 박막화하게 되면 bulk에서 얻을 수 없는 좋은 특성을 얻을 수 있는데, 그 이유는 두께가 얇

게 되는 형상 효과뿐만 아니라 제조 공정을 인위적으로 조절하여 비교적 순수한 상을 얻을 수 있고 재료의 조직, 화학 조성 등을 정밀하게 조절할 수 있기 때문이다. 특히 박막 기술은 높은 용점을 갖는 금속 및 요업 재료를 낮은 온도에서 쉽게 형성할 수 있으며, 박막의 소형화와 집적화가 용이하고, 아주 얇은 초박막 제작이 가능하여 bulk 재료에서 얻을 수 없는 기계적, 화학적, 전기적, 광학적 특성을 갖춘 재료를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. PZT계 박막을 제조하는 공정으로는 DC 스퍼터링법, rf 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법, 레이저 ablation법, 유기 금속 화학 증착법(MOCVD), 졸-겔법 등이 있다³⁾.

졸-겔법은 유기 금속을 출발 원료로 제조한 용액으로부터 코팅-건조-축합(겔화)-소결의 과정을 통해 고상의 무기 재료를 제작하는 방법으로써, 상온에서 액상의 시료를 다루기 때문에 공정이 간편하고 성분

* : 충남대학교 물리학과

** : 영동공과대학교 전자공학부

*** : 충남대학교 전기공학과

접수일자 : 1996년 7월 4일

심사완료 : 1996년 11월 8일

비를 정확하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다⁴⁾. 이러한 연유로 최근 산화물계 초전도 막이나⁵⁾ 강유전성 박막, 압전 박막 등의 제작에 많이 이용되고 있다^{6,7)}. 특히 졸-겔 법은 실험실 수준에서 비교적 손쉽게 원하는 물질을 제작할 수 있기 때문에, 본 연구에서는 졸-겔 스펀 코팅법을 박막 제조 방법으로 선택하였다.

Pb(Ni_{1/3},Nb_{2/3})O₃ 세라믹스에 대해서는 1965년에 구 소련의 E.A. Buyanova등이 최초로 연구하여 조성비에 따른 전기적 특성과 압전 특성에 대해 보고하였고⁸⁾, 일본의 Fuda등(1985)이 액츄에이터 특성에 대해⁹⁾, Ogawa등(1986)이 전계 특성에 대해 보고하였다¹⁰⁾. 국내의 연구로는, 손등(1988)이 45PNN-36PT-19PZ 상경계 조성에서 유전 및 압전 특성이 가장 우수하다고 보고하였고¹¹⁾, 정등(1989)이 온도 변화에 따른 압전 변위 특성에 대해 보고한 바 있다.¹²⁾ 또한 PZT-PNN 계에 다른 원소를 치환하여 제 특성 변화에 대한 연구도 다수 보고되었다. 그러나, 위의 연구들은 모두 bulk 세라믹스에 관한 연구이고 PZT-PNN계 박막에 대한 연구는 아직 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 PZT-PNN 3성분계 박막을 소결 온도와 재료를 이루는 각 성분인 PbZrO₃, PbTiO₃, Pb(Ni_{1/3},Nb_{2/3})O₃의 성분비를 4가지로 나누어서 제조하였고, 이러한 조성의 변화에 따른 전기적 특성을 연구하였다. 그리고 이를 토대로 특성이 가장 양호한 박막의 제조 조건을 확립하였다.

2. 실험 및 측정 방법

2-1. PZT-PNN 박막의 제작

PbTiO₃-PbZrO₃-PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PZT-PNN) 3성분계 세라믹스 박막을 졸겔 스펀 코팅 방법으로 제작하였다. 코팅에 사용한 기판은 실리콘 웨이퍼 위에 백금을 스퍼터하여 사용하였으며, 실리콘과 백금 사이에 Ti-TiN-Ti 구조의 버퍼 층을 두었다. Diethanolamine(DEA)을 코팅 용액의 개질제로 사용하였고, isomethoxyethanol(IME)을 용제로 사용하였다. 3종의 성분에 대한 박막의 조성비는 PT:PZ:PNN이 각각 #1 50:40:10, #2 50:30:20, #3 45:35:20, #4 40:40:20 mol%의 4종류로 용액을 제조하였고, 조성을 달리한 각각의 박막을 질소분위기하에서 350℃로 30분간 예비소결한 후, 500℃, 550℃ 및 600℃에서 본소결을 실시하였다. 본소결시 승온율은 상온부터 350℃까지는 5℃/min으로 하였고, 350℃ 이상에서는 열적 stress를 줄이기 위해 2℃/min으로 하였다. 박막의 두께를 측정하기 위해 단면 SEM 촬영을 하였고, AES 분석을 통해 박막의 구성 원소비를 평가하

였다. 소결온도에 따른 결정성의 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였다.

2-2. 박막의 전기적 특성 평가

박막의 강유전성을 평가하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력 곡선을 관찰하고, 이를 통해 항전계와 잔류 분극을 측정하였다. 제조된 박막의 I-V 및 C-V 특성을 측정하기 위해 자동화된 측정 system을 사용하였다. System에 사용된 장비는 Keithley 228A 전압원, 617 Programmable Electrometer, HP 4194A Impedance/Gain Phase Analyzer 등이다. 벌크 PZT-PNN의 경우 큐리온도는 PNN의 함량에 따라 150℃ ~ 350℃로 변화하며, PNN의 mol%가 클수록 큐리 온도는 낮아진다. 본 연구에서는 TSC apparatus와 HP 4263A LCR meter를 이용하여, 박막의 온도에 따른 유전을 변화를 측정하여 큐리 점을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 박막의 강유전성 평가

그림 1은 #2(50:30:20 mol%) 박막의 AES 분석 data이다. 전체 박막에서 하부 기판의 성분인 실리콘과 버퍼층인 티타늄 및 박막의 구성 원소들이 상호 확산되지 않은 것을 알 수 있었으며, 박막의 구성 원소들의 강도가 sputter 시간에 대해 거의 일정한 것으로 보아 박막의 화학당량 또한 양호하다고 생각한다. 박막의 단면 SEM 촬영결과 박막의 두께는 약 3500Å이었다. 다른 조성의 박막도 유사한 결과를 나타내었다.

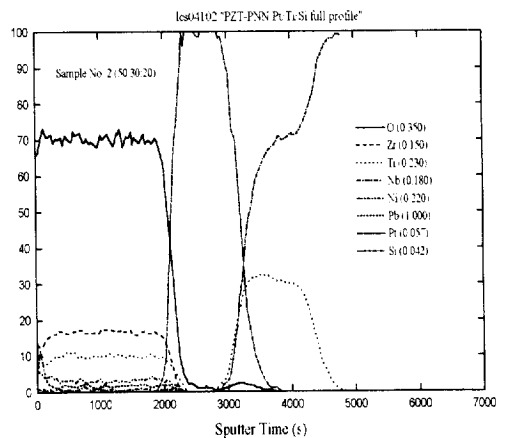


그림 1. PZT-PNN #2(50:30:20 mol%) 박막의 AES 분석.

Fig. 1. The AES analysis of PZT-PNN #2 (50:30:20 mol%) thin film.

PZT-PNN의 특성 중에 하나는 강유전성이다. 결정 중에 강유전성을 나타내는 것은 거의 대부분 압전성을 나타내기 때문에 PZT-PNN 박막이 강유전성을 나타내는지 여부는 박막의 질을 평가할 수 있는 수단 하나가 될 수 있다. 강유전체에서 전기적 변위와 분극과의 관계는 다음과 같다¹³⁾.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (\text{C/cm}^2) \quad (1)$$

강유전체에서는 $\epsilon_0 \ll P$ 이기 때문에 D 와 P 는 같다고 해도 무방하다.

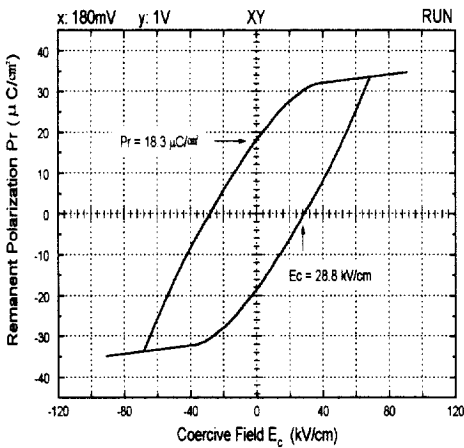


그림 2. PZT-PNN 박막의 P-E 이력 곡선.

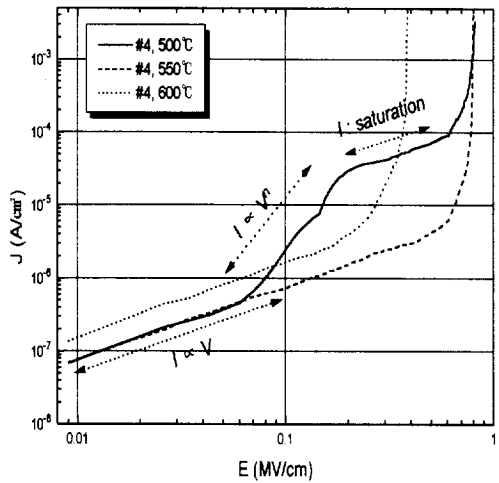
Fig. 2. P-E hysteresis curve for PZT-PNN thin film.

그림 2에 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정된 #4(40:40:20 mol%) 박막의 P-E 이력 곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 박막의 항전계는 28.8 kV/cm, 잔류분극은 18.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. PZT 박막에 대해서 일본의 Suzuki 등이 항전계 23.3 kV/cm, 잔류 분극 30.56 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Okada가 항전계 23.3 kV/cm, 잔류 분극 20.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, G.Yi 등이 항전계 50 kV/cm, 잔류 분극 6.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 등으로 보고한 바 있어, 이와 비교해 보면 항전계와 잔류 분극 모두 PZT계 박막에 대한 다른 보고들과 비슷한 값을 알 수 있다.

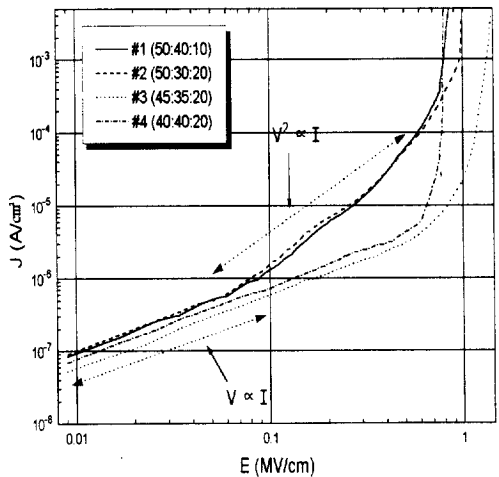
3-2. 박막의 I-V 및 C-V 특성

#1 ~ #4 성분비의 시료에 대해 각각 소결 온도의 변화에 대한 I-V 특성의 변화를 관찰하였다. 그림 3은 각 시료에 대해 전류밀도(J) 대 전계(E)의 비를 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 #4 (40:40:20 mol%) 박

막에 대해 소결온도 별로 나타낸 것이며, 다른 성분비의 경우에도 이와 유사한 경향을 보여주었다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도가 높을수록 전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 음의 범칙을 만족하는 저전계 영역($I \propto V$)에서는 500°C에서 소결한 시료와 550°C에서 소결한 시료의 전류밀도가 큰 차이를 보이지 않았으며, 600°C 소결의 경우 전류밀도가 비교적 크게 증가하였고, 진성파괴전압은 작아진 것을 알 수 있다.



(a) Effect on sintering temperature variation for #4(40:40:20 mol%) sample.



(b) Effect of mole ratio variation for films sintered at 550°C.

그림 3. PZT-PNN 박막의 I-V 특성 곡선.

Fig. 3. The I-V characteristics curve for PZT-PNN thin films.

500°C에서 소결한 시료의 경우 전류밀도가 급격히 증가하였다($I \propto V, n=3$) 다시 포화하는 영역이 나타나는데 이는 트랩에 포획되는 과정으로 이해할 수 있고¹⁴⁾, 소결온도에 따른 결정화 정도의 차이에 의한 것으로 생각한다. 소결온도 500°C는 그림 4의 XRD에서 보는 바와 같이 pyrochlore 상에서 perovskite 상으로 전이되는 온도이기 때문에 미결정립이 존재하고 결정 크기도 작아 결정입계(grain boundary)에서의 트랩 밀도가 크고 이들 트랩에 전자가 포획되어 전류가 포화되는 과정에서 나타나는 현상으로 생각한다. 소결온도 550°C와 600°C의 경우는 전형적인 유전체의 I-V 특성을 나타내었다. 그림 3(b)는 550°C에서 소결한 박막의 I-V 특성을 성분비 별로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 #1(50:40:10 mol%) 박막과 #2(50:30:20 mol%) 박막의 경우 0.1 MV/cm 이하의 전계에서 옴 영역에서 ($I \propto V^2$) 영역으로 전이되었으나, #3(45:35:20 mol%) 박막과 #4 (40:40:20 mol%) 박막의 경우는 0.6 MV/cm 이하의 전계에서 옴 영역($I \propto V$)을 나타내었다. 이는 #3 박막과 #4 박막의 PZ 성분비가 상대적으로 크기 때문인 것으로 생각한다.

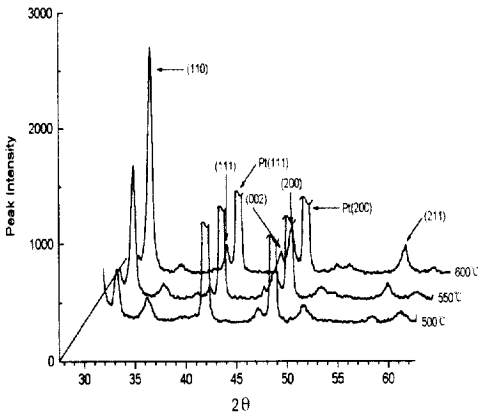


그림 4. PZT-PNN #2(50:30:20) 박막의 XRD pattern.

Fig. 4. XRD pattern of PZT-PNN #2 (50:30:20) film.

그림 5는 소결온도에 따른 박막의 누설전류밀도(1.65 V에서의 전류밀도)를 나타낸 것이고, 그림 6은 소결온도에 따른 박막의 진성파괴전압(0.03 A/cm²에서의 전계)을 나타낸 것이다. 소결온도 500°C와 550°C를 비교해 보면 #1 박막과 #2 박막의 경우 누설전류 밀도가 비교적 크게 증가하는 반면에 #3과 #4 박막에서는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 진성파괴전압

은 #1, #2, #3 박막에서 약간 작아진 반면 #3 박막은 오히려 높아진 것을 알 수 있다. 600°C 소결의 경우 4종류의 박막 모두 누설전류밀도는 크게 증가하고, 진성파괴전압은 현저하게 낮아지는 경향을 나타내었다.

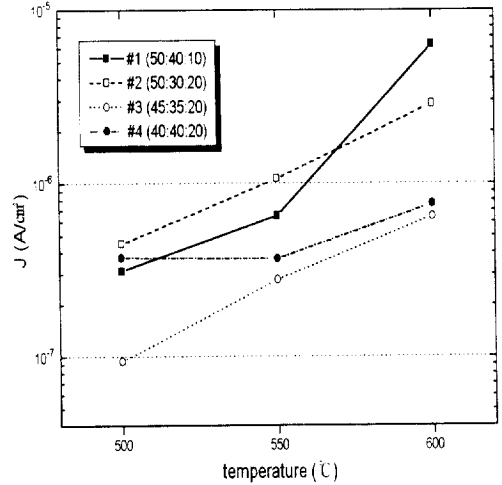


그림 5. 소결온도에 대한 PZT-PNN 박막의 누설전류밀도.

Fig. 5. Leakage current of PZT-PNN thin films versus sintering temperature.

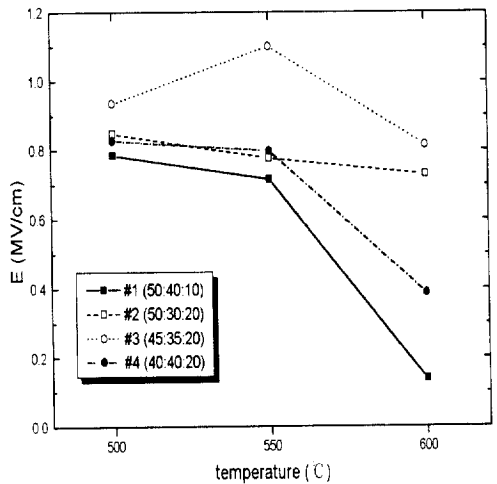


그림 6. 소결온도에 대한 PZT-PNN 박막의 진성 파괴 전압.

Fig. 6. Breakdown voltage of PZT-PNN films versus sintering temperature.

PZT-PNN 박막의 C-V 특성을 평가하기 위해 HP 4194A RF impedance analyzer를 사용하여 1 kHz로 C값을 측정하였다. 각 시료의 유전 상수를 표 1에 나타내었고, 소결 온도에 대한 유전 상수의 변화 그래프를 그림 7에 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 상경계인 #4 40:40:20 mol% 박막의 유전 상수가 모든 온도에서 가장 높게 나타났는데, 이는 bulk 재료와 동일한 결과이다⁸⁾. 각 시료의 유전 상수 값은 소결 온도가 높을수록 낮아지고 있다.

표 1. PZT-PNN 박막의 유전 상수.
Table 1. Dielectric constant of PZT-PNN thin films.

sintering tem.		500°C	550°C	600°C
composition				
#1 50:40:10	κ	770.2	429.9	128.1
	tanδ	0.087	0.062	0.037
#2 50:30:20	κ	878.7	503.2	183.3
	tanδ	0.340	0.284	0.187
#3 45:35:20	κ	967.9	536.2	220.2
	tanδ	0.264	0.128	0.063
#4 40:40:20	κ	1119.8	751.4	236.3
	tanδ	0.187	0.070	0.014

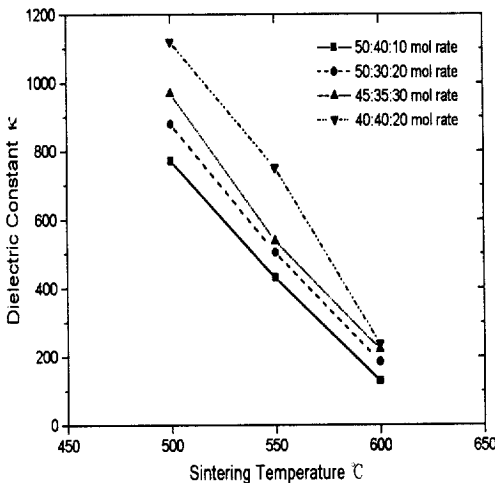


그림 7. 소결온도에 대한 박막의 유전 상수.
Fig. 7. Dielectric constant of PZT-PNN thin films versus sintering temperature.

500°C에서 소결한 #4 40:40:20 mol% 박막의 유전 상수는 1119.8로 동일 조성의 bulk 세라믹스와 거의 같은 값이다. 또한 이 수치는 PZT계 박막에 대한 다

른 보고들과 비교해도 높은 값을 알 수 있다. 유전 상수가 800 이상의 값을 가지게 되면 DRAM 유전 박막으로의 적용 가능성이 충분하다고 보고되고 있고¹⁵⁾, 박막의 소결 온도가 500°C로 다른 PZT계 박막의 소결 온도에 비해 비교적 낮기 때문에 본 연구에서 제작한 PZT-PNN 박막을 DRAM 유전 박막으로 적용하여도 좋으리라 생각한다.

3-3. 박막의 큐리 점 측정

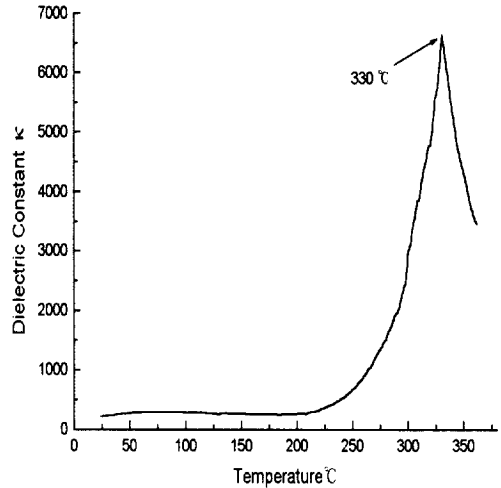


그림 8. 600°C에서 소결한 PZT-PNN 박막의 온도 변화에 대한 유전 상수.

Fig. 8. Dielectric constant of PZT-PNN thin film as a function of temperature. Its sintering temperature is 600°C.

PZT-PNN 박막의 큐리 온도를 구하기 위해 #3 (45:35:20 mol%) 박막의 온도 변화에 따른 유전 상수를 측정하였다. 그림 8에 측정치를 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 큐리 온도는 330°C이다. 동일 조성 bulk의 큐리 온도가 약 305°C인 것과⁸⁾ 비교하면 큐리 온도가 약간 높게 나타났는데, 이는 소결 온도가 bulk에 비해 200°C 정도 낮기 때문이라 생각한다.

4. 결 론

유기 금속을 출발 물질로 하고, 졸-겔 스핀 코팅 방법으로 형성한 PZT-PNN 박막의 전기적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT-PNN 박막의 항전계는 28.8 kV/cm, 잔류 분극은 18.3 μC/cm²이었다.

2. 박막의 누설전류밀도는 성분비의 소결온도에 따라 $9.4 \times 10^{-8} \sim 6.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 정도를 나타내었고, #1(50:40:10 mol%)과 #2(50:30:20 mol%) 박막은 소결온도 증가에 따라 누설전류밀도가 비교적 크게 증가하였고, #3(45:35:25 mol%)와 #4(40:40:20 mol%) 박막은 소결온도 증가에 대해 누설전류밀도가 약간 증가하였다.
 3. 박막의 진성 파괴 전압은 소결 온도가 증가할수록 감소하였으나, #3 박막의 경우 550°C 소결에서 최대치를 나타내었다. 박막의 조성비와 소결온도에 따라 0.14 ~ 1.1 MV/cm 정도를 나타내었고, #3(45:35:20 mol%) 조성비의 박막의 파괴전압이 가장 높게 나타났다.
 5. PZT-PNN 박막의 유전 상수 값은 소결 온도의 증가에 따라 감소하며, 성분비에 따른 유전 상수 값은 PZT-PNN bulk 세라믹스와 마찬가지로 상경계인 40:40:20 mol%의 박막에서 최대값(κ : 1119.8, $\tan\delta$: 0.187)을 나타내었다. 각 시료의 유전 상수 값은 128 ~ 1120 정도를 나타내었다.
 6. 600°C에서 소결한 PZT-PNN #3(45:35:20 mol%) 조성비의 박막의 큐리 온도는 330°C이었으며, 이는 동일한 조성비의 bulk 세라믹스에 비해 25°C 정도 높은 값으로 이는 bulk에 비해 소결온도에 200°C 정도 낮기 때문이다.
- 본 실험에서 제작한 PZT-PNN 박막의 진성파괴 전압 및 유전 상수를 고려할 때 DRAM 소자용 커패시터 절연막으로의 응용 가능성이 충분하다고 생각하지만, 졸-겔법은 반도체 공정에 사용하기가 곤란하기 때문에, 반도체 공정에 직접 적용할 수 있는 PZT-PNN 박막의 제조 방법을 연구해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 김호기, 신병철, 압전-전왜세라믹스-원리와 응용 사례-, 반도체판사, pp.1-9, 1991.
2. 박창환, 壓電 세라믹스, 김영출판사, pp. 11-14, 1987
3. 左藤弘明 외, 新·壓電材料の製造と應用, シ-エム シ-, pp.39-42, 1986.
4. C.J.Brinter, SOL-GEL SCIENCE - Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, ACADEMIC PRESS, INC., 1990.
5. 정형진, 박홍순, 이진국, 송진태, "YBCO 고온 초전도체 후막의 제작 및 특성연구", 한국요업학회지 27권 3호, pp.299-310, 1990.
6. S.C. Lee, G. Teowee, R.D. Schrimpf, D.P. Bimie, D.R. Uhlmann and K.F. Galloway, "Fatigue Effect on the I-V Characteristics of Sol-Gel Derived PZT Thin Films", IEEE IEDM, pp.240-243, 1992.
7. 조채룡, 장민수, 정세영, 김호중, "SOL-GEL법으로 제조된 강유전체 PbTiO_3 의 분말 및 박막에 대한 연구", 세물리, 32권 6호, pp.856-861, 1992.
8. 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., 29권, pp.1877-1880, 1965.
9. Y. Fuda et al, "Multilayer Piezoelectric Ceramic Bimorph Actuator", Jpn. J. Appl. Phys., 24권, pp.385-487, 1985.
10. T. Ogawa, A. Ando and K. Wakino, "Electrostrictive Properties of Monolithic Bimorphous Actuator", Ferroelectrics, 68권, pp.249-256, 1986.
11. 손정호, 남효덕, 조상희, " $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 계의 유전 및 압전특성", 한국요업학회지, 25권 5호, pp.523-531, 1988.
12. 정수태, 남효덕, 조상희, "PNN-PZ-PT계 세라믹스의 압전변위특성", 한국요업학회지, 26권 6호, pp.802-810, 1989.
13. Wohlforth, E. P., Ferroelectricity, North-Holland Pub. Com. ch.3, 1967.
14. 일본전기학회편, 유전체현상론, オーム社, p228, 1985.
15. 황철성, "유기금속 화학증착법을 이용한 Pb계 페로브스카이트 화합물의 박막 제조에 관한 연구", 서울대학교 공학박사학위논문, 1993.