

Sol-Gel법에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조 및 유전 특성

논문
12-5-7

Preparation and Dielectric Properties of the PbTiO₃ Thin Film by Sol-Gel Method

정정호*, 이문기*, 류기원**, 최형욱***, 이영희*

(Jang-Ho Chung*, Moon-Kee Lee*, Ki-Won Ryu**, Hyoung-Wook Choi***, Young-Hie Lee*)

Abstract

In this study, ferroelectric PbTiO₃ thin films were prepared by Sol-Gel method for the application to the dielectric material of DRAM. The stock solutions were spin-coated on the Pt/SiO₂/Si substrate. And dried at 400℃ for 10 minutes. The coating process was repeated 5 times and then the specimens sintered at 500~800℃ for 1 hour. The final thickness of this thin film was about 3000Å. Crystallization behavior of PbTiO₃ thin films were investigated as a function of annealing temperature by the XRD. The microstructure of the thin films were investigated by SEM. The ferroelectric perovskite single phase was observed in the film annealed at 700℃ for 1 hour. In the case of PbTiO₃ thin films annealed at 700℃ for 1 hour, dielectric constant and dielectric loss showed the good value of 324, 2.0%, respectively.

Key Words(중요용어) : Sol-Gel method(Sol-Gel법), PbTiO₃ thin films(PbTiO₃ 박막), Ferroelectric perovskite phase(강유전 페로브스카이트 상), Dielectric properties(유전특성)

1. 서 론

기능성 재료로서의 세라믹스는 단결정이나 박막으로의 제조가 어렵기 때문에 주로 벌크형의 다결정 소결체로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 소결체는 미세크기(Micro size)로의 제조가 어려우며, 높은 구동전압, 높은 소결온도 및 재현성등의 문제점을 갖고 있어 응용상 많은 제약이 따랐다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 고 기능성 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 반도체 분야의 경우 회로의 집적도가 증가함에 따라 절연 및 유전 박막 기술분야에 PbTiO₃, PZT, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 고 유전재료 세라믹스를 이용하여 메모리 소자의 고 집적화와 저전력화가 급속도로 진행되어 DRAM 및 FRAM (Ferroelectric RAM)에 응용하고자하는연

구가 활발히 진행되고 있다[1].

세라믹 박막의 제조 방법으로는 Sputtering, 진공 증착, 이온빔 증착, 화학 기상 증착법, Sol-Gel법 등이 있으며, 그중 Sol-Gel법은 순도, 균일성, 저온공정 및 공정의 단순성 등에서 여타의 제조공정에 비해 유리하다.

1985년 Budd[2] 등이 lead acetate와 알콕사이드 시료를 2-methoxyethanol(2-MOE)에 용해시키는 Sol-Gel법으로 PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT박막을 제조하였다. 1993년 Keko Kushida [3] 등에 의해 Sol-Gel법으로 제조한 PbTiO₃의 배향성 및 전기적 특성에 관한 연구가 행하여 졌다. 따라서 본 연구에서는 유전, 압전 및 초전체재료로 널리 사용되고 있는 PbTiO₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하고, 제조 조건에 따른 구조적 및 유전 특성을 측정하여 메모리 소자용 박막 캐패시터로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다[4].

2. 실험

2-1. 박막의 제조

시료는 Lead-acetate trihydrate[Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O], Titanium isopropoxide[Ti(OCHCH₃CH₃)₄],

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-915-8084, E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

** : 여주대학 전자과

*** : 경원대학교 전기전자공학부

1999년 2월 25일 접수, 1999년 4월 15일 심사완료

를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125℃인 2-methoxy ethanol[CH₃OCH₂CH₂OH]을 사용하였다. 먼저 시료를 PbO:TiO₂ = 1:1 조성비로 평량한 후, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조하였으며, 소성시 휘발하기 쉬운 Pb-acetate를 10wt% 과잉 첨가하였다.

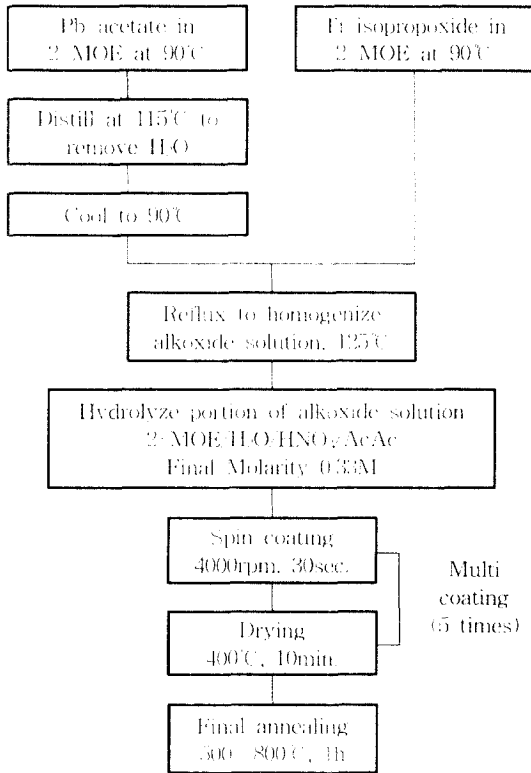


그림 1. PbTiO₃ 박막의 제조공정
Fig. 1. Fabrication process for the PbTiO₃ thin film.

Coating solution의 최종농도는 0.3M(molar)로 조절하였으며, coating solution의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정에서 생긴 불순물은 점적시 사용하는 주사기에 0.2 μm의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 박막은 스피너(Mikasa Co., Ltd.)를 사용하여 4000 rpm에서 30초간 코팅하여 400℃로 10분간 hotplate에서 건조하였다. 이와같은 과정을 5회 반복하여 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있었다.

이 박막을 온도를 변화시켜 소성하고 직경 250 μm의 마스크로 백금전극을 RF스퍼터링법으로 증착하여 상부전극을 부착한 후, 제반특성을 측정하였다.

2-2. 측정

PbTiO₃ Sol의 가열중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하여 제조조건 및 특성변화를 조사하기 위해 DT/TGA(STA1500, Stanton)등의 열분석 실험을 하였으며, 박막의 결정화 조건 및 결정상을 알아보기 위해 XRD(X-ray generator, D/MAX-IIIC, Rigaku)를 이용하여 소성 온도에 따른 구조적 특성을 관찰하였으며, 시편의 결정립의 크기, 이차상의 형성 및 기공의 분포등을 관찰하기 위해 전자 현미경(535M, Philips)으로 미세구조를 관찰하였다.

소성시간, 온도 및 주파수 변화에 따른 상온에서의 유전상수와 유전손실은 LCR-meter(AG-4311B, ANDO)를 이용하여 1[kHz]에서의 정전용량을 측정 한 후, IRE [5]규정에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si 기판위에 4000 rpm에서 30초간 스피닝코팅하였으며, 400℃에서 10분간 건조하고 500~800℃에서 1시간 소성하여 박막을 형성하였다. 코팅회수는 5회로 하였으며, 이때 막의 두께는 3000 Å 정도였다.

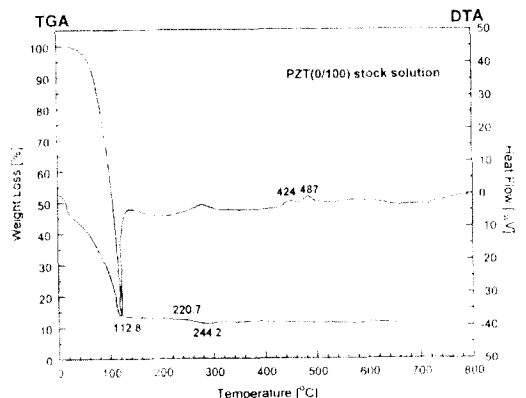


그림 2. 온도변화에 따른 PbTiO₃ 졸의 시차열분석 및 중량열분석

Fig. 2. DT-TG analysis of the PbTiO₃ sol with temperature variation.

그림 2는 PbTiO₃ 졸의 30℃에서 800℃까지 온도 변화에 따른 시차열분석 및 중량열분석 실험 결과이다. 약 90%의 중량손실을 동반한 112.8℃ 부근의 흡열피크는 탈수 및 용매 2-MOE의 휘발에 기인한 것이며, 2% 내외의 작은 중량손실을 동반한 220.7~244.2℃ 부근의 흡열 피크는 잔류 유기 불순물의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 중량손실을 동반하지 않은 424℃부근의 발열피크는 비정질상에서 피로클로르상으로의 상변환에 의한 것이며, 487℃ 부근의 작은 발열피크는 피로클로르상에서 페로브스카이트 상으로의 상변환이 일어나는 온도로 생각된다[6].

본 실험에서는 용매 및 모든 유기물이 휘발하는 400℃를 건조온도로 선택하였으며, 상변환이 발생하는 487℃ 이상의 온도 즉, 500~800℃를 소성 온도로 결정하였다.

그림 3은 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 박막의 두께가 얇기 때문에 회절강도가 작아 X-선의 입사각을 2° 기울여 입사하였다.

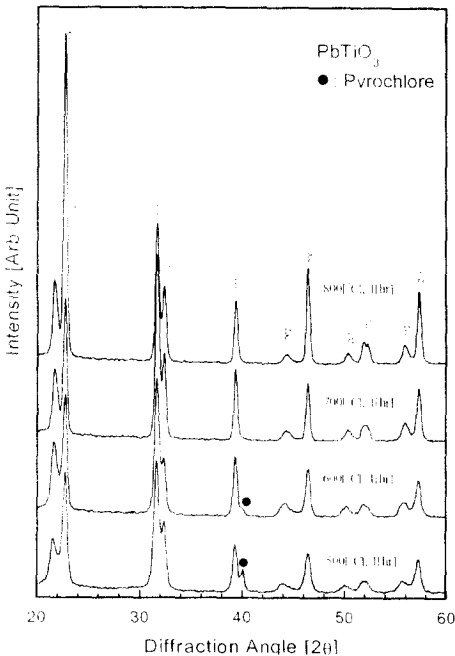
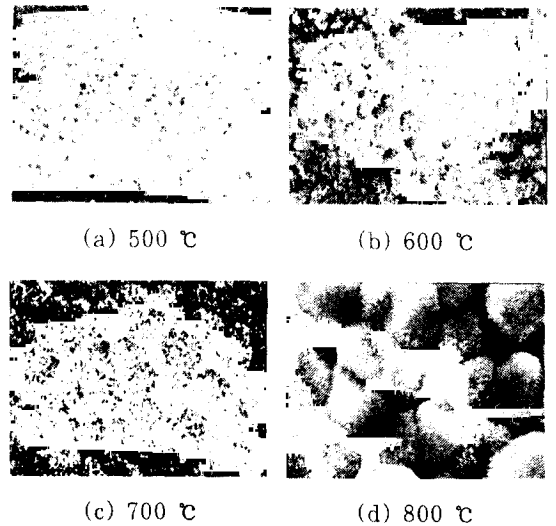


그림 3. 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 X-선 회절모양

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the PbTiO₃ thin film with annealing temperature.

500℃에서 소성한 경우 어느정도 결정화는 진행되었으나 반응이 불완전하여 미반응 물질 및 피로클로르상 등 이차상이 관찰되었으며, 소성온도가 증가함에 따라 결정화는 더욱 진행되어 이러한 이차상 등이 감소하고 페로브스카이트상이 생성되기 시작하여 700℃에서 소성한 경우 뚜렷한 정방성이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Sol-Gel법으로 제조된 박막은 산화물 혼합법으로 제조된 PZT 세라믹스에 비해 저온에서 페로브스카이트상이 형성됨을 알 수 있었다[7].

사진 1은 500~800℃에서 1시간 소성한 PbTiO₃ 박막의 SEM 표면사진이다. 500℃에서 소성한 경우 어느정도 결정화가 진행되어 수 nm 크기의 작은 결정립이 관찰되었으며, 소성 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트상의 결정립이 성장하여 700℃에서 소성한 경우에는 평균 결정립의 크기가 0.1μm 정도인 비교적 균일한 크기의 결정립이 관찰되었다. 그러나 800℃에서 1시간 소성한 박막의 경우 결정립의 크기는 증가하였으나 과잉 소성에 기인하여 기공 등이 관찰되었다. 이상의 구조적 결과로부터 Sol-Gel법으로 제조된 박막의 최적 소성 온도는 700℃임을 확인할 수 있었다.



사 진 1. 소성 온도에 따른 PbTiO₃ 박막의 SEM 표면사진

Photo. 1. SEM surface photographs of the PbTiO₃ thin film with annealing temperature.

그림 4는 소성 시간 변화에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 유전상수를 나타낸 것이다. 이때 소성 온도는 $700^\circ C$ 로 고정하였다. 소성 시간이 증가함에 따라 유전상수는 점차 증가하였으며, 1시간 소성한 경우 포화된 후, 과잉 소성에 기인하여 유전상수는 감소하였다.

유전손실의 경우도 1시간 소성한 경우 가장 양호한 특성을 나타내었다. 이상의 결과로부터 소성 시간은 1시간으로 선택하였다.

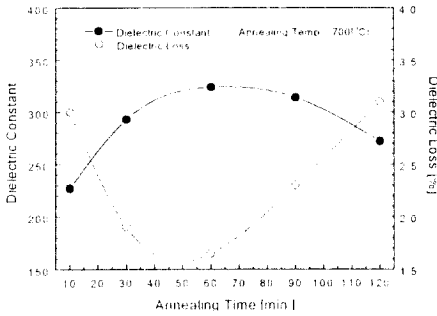


그림 4. 소성 시간에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 4. Dielectric constant and loss of the $PbTiO_3$ thin film with annealing temperature.

그림 5는 소성 온도에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 전술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 $700^\circ C$ 에서 1시간 소성한 경우로 확인되었으며, 소성 온도가 증가함에 따라 상온에서의 유전상수는 점차 증가하여 $700^\circ C$ 에서 1시간 소성한 경우 324의 최대 유전상수값을 나타내었다. 이는 XRD분석에서 살펴본 바와 같이 소성 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트상이 증가하여 유전상수가 상대적으로 작은 비정질, 미반응 물질 및 파이로클로르상등 이차상이 감소와 결정립 크기의 성장에 기인한 것이며, $800^\circ C$ 에서는 과잉 소성으로 기공의 생성에 기인하여 유전상수가 감소한 것으로 사료된다. 유전손실은 전 온도 범위에서 2.0%이하의 양호한 특성을 나타내었다.

그림 6은 주파수 변화에 따른 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 인가 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 감소하고 유전손실은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 유전재료에 교류 전기장을 인가할 경우

전기장이 작용하는 시간이 이완시간보다 충분히 길 때 분극은 포화상태가 되지만 작용하는 시간이 짧아져 이완시간에 가까워지면 분극이 일어나기 어렵게 된다. 즉 강유전 세라믹에서 나타나는 분극기구는 주파수가 증가할수록 공간전하분극, 배향분극, 이온분극, 전자분극의 순으로 소멸하게 되고, 그에 따라 유전상수는 감소하고 유전손실은 증가하는 유전분산(dielectric dispersion) 특성[8]에 의한 것이다. 특히 결정입과 결정입계 및 상, 하부전극과 표면의 계면에서 형성된 공간전하분극의 감소 및 소멸에 기인한 것으로 생각된다[8].

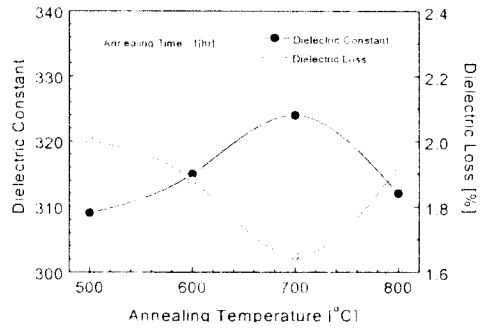


그림 5. 소성 시간에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 5. Dielectric constant and loss of the $PbTiO_3$ thin film with annealing temperature.

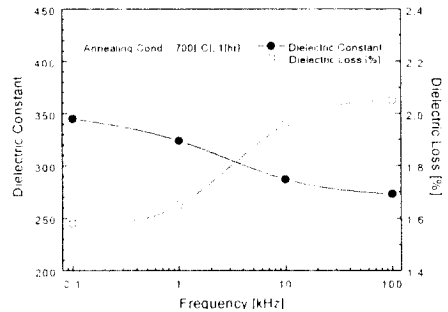


그림 6. 주파수 변화에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 6. Dielectric constant and loss of the $PbTiO_3$ thin film with frequency variation.

4. 결 론

본 연구에서는 PbTiO₃ 박막을 Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적 및 유전 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4000rpm에서 30초간 5회 코팅한 PbTiO₃ 박막의 두께는 3000Å 정도였다.
2. 박막의 결정상은 페로브스카이트상으로 관찰되었으며, 700℃에서 1시간 소성한 박막의 경우 뚜렷한 정방성이 관찰되었다.
3. 소성 온도가 증가함에 따라 평균 결정립은 증가하였으며, 800℃에서 1시간 소성한 박막의 경우 평균 결정립의 크기는 0.1μm 정도였다.
4. 700℃에서 1시간 소성한 박막의 경우 상온에서의 유전상수는 324로 최대값을 나타내었으며, 유전손실은 전 온도 범위에서 2.0% 이하의 양호한 특성을 나타내었다.
5. 주파수 변화에 따른 유전특성은 전형적인 유전분산 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다(과제번호 : 95-지-05).

참 고 문 헌

1. 황철성, "고유전율 박막재료의 ULSI-DRAM에서의 응용 현황과 전망", 요업재료의 과학과 기술, Vol. 9(6), 1994.
2. K. D. Budd, S. U. Dye and D. A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT Thin Films" Brit. Cer. Proc., Vol. 36, p. 107, 1985.
3. Keiko Kushida, "Origin of orientation in Sol-Gel derived Lead Titanate Films", Vol. 76, pp. 1345~1348, 1993.
4. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, pp. 5-1~5-23, 1970.
5. "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol. 46, pp. 764~778, 1958.
6. J. M. Herbert "Ceramic dielectrics and capacitors" Gordon and Breach Science Publishers, pp. 132~133, 1985.
7. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p. 141, 1971.
8. Michel Barsoum, "FUNDAMENTAL of CERAMICS", McGraw-Hill, pp. 526~543, 1997.