

Sol-Gel법으로 제조한 PLT박막의 초전 특성

10-6-4

Pyroelectric Properties of the PLT Thin Films Prepared by Sol-Gel Method.

김양선*, 정장호**, 박인길***, 이성갑*, 이영희**

(Yang-Shun Kim, Jang-Ho Chung, In-Gil Park, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

Abstract

(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) ceramic thin films were fabricated by Sol-Gel method. A stock solution of (Pb,La)TiO₃ with excess Pb 10 mol% was made and spin-coated on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at 4000rpm for 30 seconds. Coated specimens were dried on the hot-plate at 350°C for 10 min and sintered at 500~750°C for 1 hour. The dielectric constant, remanent polarization and coercive field of the PLT(6at.%) thin films sintered at 650°C were 884, 13.95 μC/cm² and 8.7kV/cm, respectively. Pyroelectric coefficient, figure of merit of pyroelectric current, voltage responsivity and detectivity of PLT(6at.%) thin films were 3.2×10⁻⁸C/cm²K, 1.02×10⁻⁸C·cm/J, 2.9×10⁻¹¹C·cm/J, 0.29×10⁻⁸C·cm/J, respectively.

Keywords(중요용어) : (Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃ thin film((Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃박막), Sol-Gel method (졸겔법), Pyroelectric coefficient(초전계수), Figure of merit (평가지수)

1. 서 론

현대는 과학의 진보가 매우 빠르게 진행되고 있으며 그에 따른 부수적인 요소들의 자동화에 의해 그 속도는 더욱 가속화되고 있다. 자동화에 중요한 역할을 하는 소자는 반도체이나, 80년대 중반이후 집적도를 높이기 위해 반도체 산화물을 대신할 고기능의 새로운 재료 개발이 활발히 진행중이다. 그중 대표적인 물질은 절연 및 유전 박막 물질인 PbTiO₃계를 들수 있다. PbTiO₃계에는 Pb²⁺ 자리에 La³⁺를 Ti⁴⁺에 Zr⁴⁺을 치환하여 제조한 PZT, PLZT 그리고 PLT등이 있다. 이 물질들은 sputter, Sol-Gel법과 같은 다양한 방법으로 박막화가 가능하며, 고 기능성의 집적도 면이나 경제적인 측면을 고려할때 차세대의 물질로 부상하고 있다. 특히 PLT는 우수한 압전특성 및 온도 안정성을 갖는 강유전성 물질로서, 기억소자,

광학소자, 각종센서에 응용되고 있으며, 초전형 적외선 센서로 응용할 경우 우수한 감도 및 잡음특성과 전원전압을 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.

1956년, A. G. Cynoweth¹⁾가 BaTiO₃ 세라믹의 온도변화에 의해 유기된 자발분극의 변화를 관찰하여 이에 대한 유용성을 발표한 이래, 고분자, 단결정 및 세라믹 초전재료에 대한 연구는 활발히 계속되어 왔다. 1985년 Budd²⁾등이 lead acetate와 알콕사이드 시료를 2-methoxyethanol(2-MOE)에 용해시키는 Sol-Gel법으로 PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT박막을 제조하였다. 1993년 Keiko Kushida³⁾등에 의해 Sol-Gel법으로 제조한 PbTiO₃의 배향성 및 전기적 특성에 관한 연구가 행하여 졌다.

본 연구에서는 장치 의존성이 크지 않고, 비교적 균일한 두께의 박막제조가 가능한 Sol-Gel법을 이용하여, Pb가 10 mol% 과잉 첨가된 (Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃ stock solution을 제조하였다. 제조된 용액을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 spin coating하여 박막을 제작하였다. 제작된 박막은 La첨가량 및 소결온도에 따른 XRD분석, 주사 전자 현미경 분석을 통하여 미세구조를 관찰하고, 직경이 250μm인 상부전극(Pt)을 sputtering법으로 형성한 후, 유전, 강유전 및 초전특

* : 여의 자동화 시스템

** : 광운대학교 전자재료공학과

*** : 신성전문대 전자과

& : 서남대학교 전자공학과

접수일자 : 1997년 3월 13일

심사완료 : 1997년 6월 30일

성을 고찰하여 초전형 적외선 센서로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제조.

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $La(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 의 시료를 전자천평을 이용하여 시편의 조성식 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)에 따라 평량하였으며, 그림 1의 제조공정에 따라 박막을 제조 하였다.

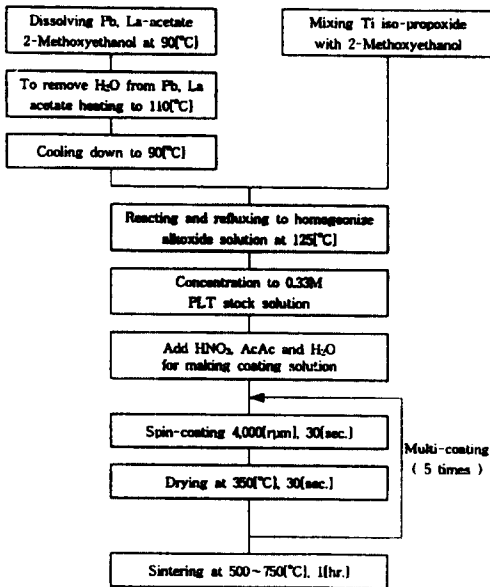


그림 1. PLT 박막의 제조과정

Fig. 1. Manufacturing procedure of PLT thin film.

기판은 p형 Si-wafer위에 SiO_2 , Ti, Pt를 각각 100nm, 100nm, 150nm 증착시킨 Pt/Ti/ SiO_2 /Si를 사용하였다. 최종 제작된 박막의 두께는 약 280nm이었으며, 직경이 $250\mu m$ 인 dot mask를 사용하여 sputtering법으로 상부전극(Pt)를 형성한 후 제반특성을 측정하였다.

2-2. 측정

PLT sol을 온도에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하여 이에 따른 박막의 특성변화 및 소결조건을 조사하기 위하여 시차열분석(DTA)과 중량열분석(TGA)을 수행하였으며, PLT 박막의 La첨가량과 소결온도에 따른 결정학적 특성과 perovskite상의 형성

여부를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였다. 박막의 결정립 크기, 결정립계, 기공등을 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다. 유전특성은 LCR meter를 사용하여 측정하였으며, Sawyer-Tower회로⁴⁾를 사용하여 이력곡선을 측정한 후, 잔류분극 및 항전계를 계산하였다. 초전특성을 고찰하기 위한 초전계수 P_y 는 pico-ampere meter를 이용하여 온도변화에 따른 초전류를 구하여 계산하였다. 이때 온도는 0~150°C까지 10°C간격으로 가변시켰다.

초전형 물질을 평가하는 기준은 여러 가지가 있지만, 복사율, 증폭기의 특성등에 영향을 받지않고 초전재료의 고유한 재료특성값으로 표현되는 초전류, 전압 및 비점출률에 대한 평가지수(figure of merit) F_i , F_v , F_D 가 있으며, 이 값들은 다음식을 이용하여 계산하였다⁵⁾.

$$F_i = \frac{P}{C}, \quad F_v = \frac{P}{C \epsilon_r} \quad (1)$$

$$F_D = \frac{P}{C (\epsilon_r \tan \delta)^{1/2}} \quad (2)$$

여기서, C : 시편의 체적비열 [J/cmK]

ϵ_r : 시편의 유전상수

$\tan \delta$: 시편의 유전손실

3. 결과 및 고찰

그림 2는 La첨가량($x=0, 0.02, 0.04, 0.08$)에 따른 PLT sol의 시차 열분석(DTA)및 중량 열분석(TGA) 실험의 결과이다. 큰 중량손실을 동반한 100°C부근에서의 흡열 피크는 용매나 알코올의 휘발에 의해 나타난 것이며, 약간의 중량감소를 동반한 270°C부근의 작은 흡열 피크는 잔류 불순물 및 유기물의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 중량손실을 동반하지 않은 300°C부근의 피크는 발열 피크로써 이 부근에서 반응이 진행되고 있음을 알수 있었으며, 이는 비정질에서 중간상인 pyrochlore($Pb_2Ti_2O_7$)상으로 상전이 이 이루어지는 반응으로 생각되며, 500°C부근의 발열 피크는 pyrochlore에서 perovskite상으로의 상전이 이 이루어지는 반응으로 사료되어 진다.

La첨가량이 0~8at.%증가함에 따라 미세하지만 발열 피크가 고온측으로 이동하고 있음이 관찰되었다. 이는 상대적으로 이온화 에너지가 높은 Pb가 감소하였기 때문이라 사료된다. 위의 결과를 통해 코팅된 박막의 잔류유기물의 휘발이 270°C부근에서 대부분 이

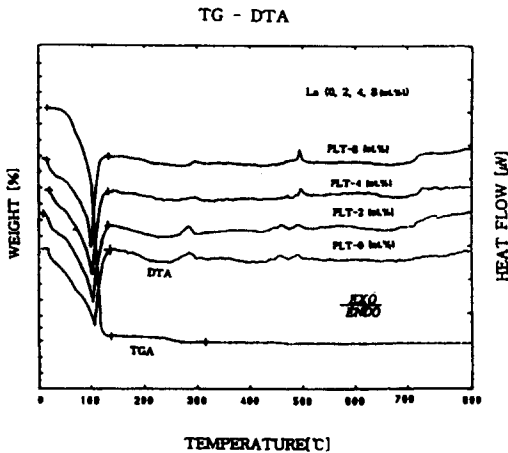


그림 2. La첨가량에 따른 PLT sol의 DT/TGA곡선.

Fig. 2. DT/TGA curves of PLT sol with the La contents.

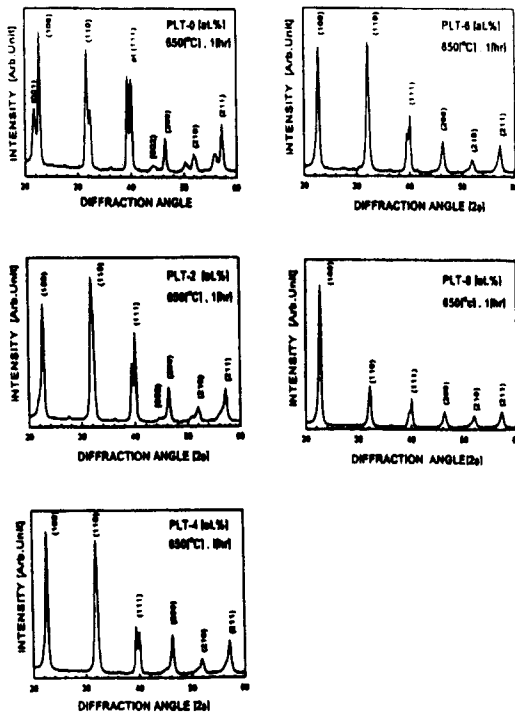


그림 3. La첨가량에 따른 PLT박막의 X-선 회절 모양.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PLT thin films with La contents.

루어짐을 알 수 있었으며, 결정의 형성은 500°C에서 시작됨을 알 수 있었다. 따라서 건조온도를 350°C로,

소결온도는 500~750°C로 선택하였다.

그림 3은 La첨가량에 따른 PLT박막의 X-선회절 분석결과이다. 이때 소결온도는 650°C, 소결시간은 1시간으로 하였다. 40°부근의 2개의 (111)피크중 39.763°의 피크는 시편의 하부전극으로 사용한 Pt전극의 피크임이 확인되었다.^{6,7)} La의 첨가량이 증가함에 따라 결정의 정방정성을 나타내는 44°와 46°부근의 (002), (200)피크가 하나로 합쳐지는 즉, 결정의 정방정성이 약해지고 있음을 나타내고 있다. 이는 La의 양이 증가함에 따라 더 많은 Pb공공의 발생으로 인해 c/a_0 의 비율이 감소하기 때문⁸⁾으로 사료된다.

사진 1은 소결온도에 따른 PLT(2at.%) 박막의 표면 미세구조를 나타낸 것이다.

500°C로 소결한 시편의 경우 낮은 소결온도에 기인하여 결정립의 성장이 완전하지 않았으나, 소결온도가 상승함에 따라 결정립의 성장이 진행되었다. 700°C와 750°C에서 소결한 시편의 경우 기공과 같은 결함이 나타났다. 이는 Pb를 기본물질로 한 박막에서의 일반적 현상으로, 과잉소결에 기인한 Pb의 휘발이 그 원인이라 생각된다.

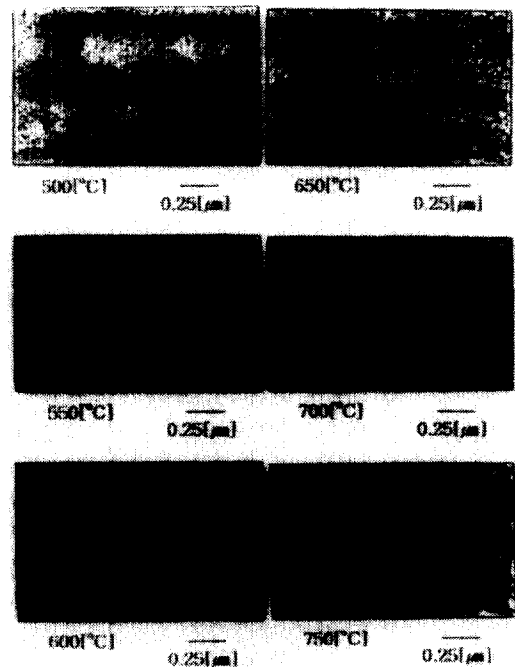


사진 1. 소결온도에 따른 PLT(2at.%) 박막의 미세구조

Photo. 1. Microstructure of PLT(2at.%) thin films with sintering temperature.

사진 2는 La첨가량에 따른 3차원적 미세구조를 나타낸 것이며, 이때 소결온도 및 시간은 650°C, 1시간이었다. La의 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 작아지고 결정립들이 좀더 조밀해짐을 볼수있다. 이것은 위의 결과에서 살펴 보았듯이 La의 양이 증가할수록 정방정성이 작아지면서 결정의 배향성이 저하되어 나타나는 결과로 사료된다.

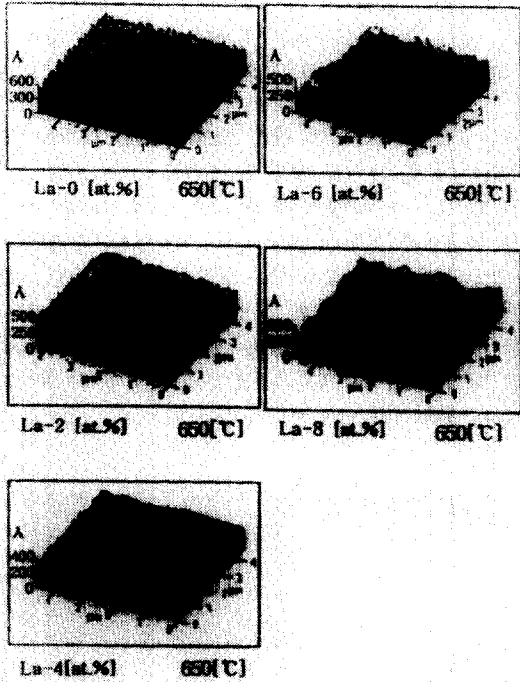


사진 2. La첨가량에 따른 PLT박막의 3차원적 미세 구조
Photo. 2. 3-D microstructure of PLT thin films with La contents.

그림 4는 La첨가량에 따른 PLT박막의 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 이때 소결온도는 650°C, 소결시간은 1시간으로 하였다. La첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가된 현상을 보였다. 이는 Pb^{2+} 자리에 La^{3+} 이온이 치환되고 La이온이 2개가 치환되면 1개의 Pb공격자가 발생하게 된다. 생성된 Pb 공격자는 분역벽의 이동을 촉진하여 작은 전계에도 분역벽의 스윗칭을 쉽게 발생시켜 유전상수가 커지는 경향이 나타나게 되는 것이다. 따라서 La첨가량이 증가함에 따라 Pb공격자수가 증가하게 되고 이런 현상은 더욱 커지게 되는 것이다. 유전손실은 La첨가량에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 3.4%이내의 양호한 특성을 나타내었다.

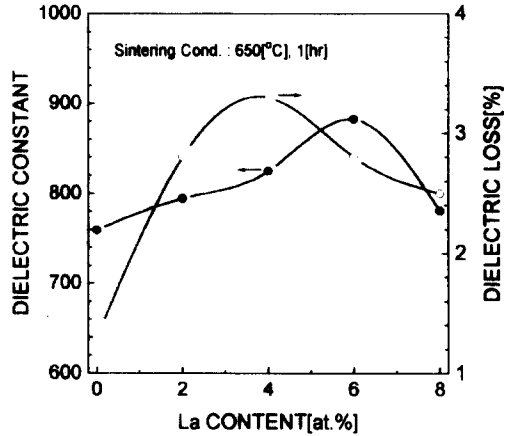


그림 4. La첨가량에 따른 PLT박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 4. Dielectric constant and loss of PLT thin films with La contents.

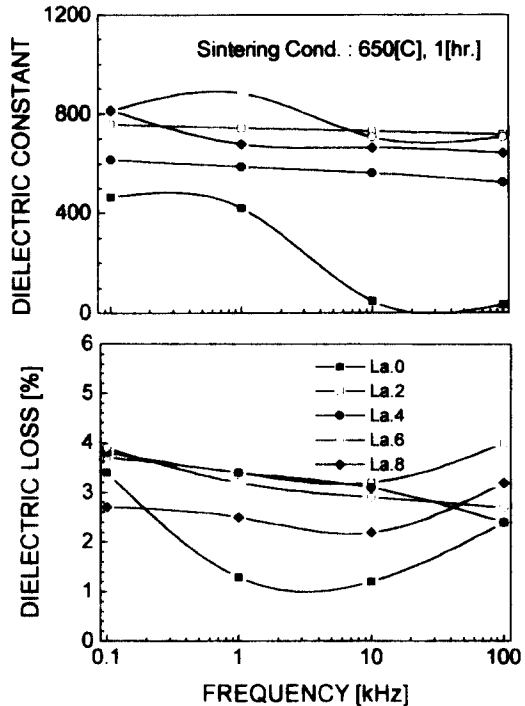


그림 5. La첨가량 및 주파수에 따른 PLT 박막의 유전상수 및 유전손실
Fig. 5. Dielectric constant and loss of PLT thin films with La contents and the frequency.

그림 5는 La첨가량 및 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 이때 소결온도는 650°C, 소결시간은 1시간이었으며, 전 조성에서 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 강유전 세라믹에서 나타나는 분극기구는 주파수가 증가할수록 공간전하분극, 배향분극, 이온분극, 전자분극의 순으로 소멸하게 되고, 그에 따라 유전상수도 감소하는 유전 분산특성⁹⁾에 의한 것이다.

사진 3은 La첨가량에 따른 PLT박막의 P-E 이력곡선을 나타낸 것이다. La첨가량이 증가함에 따라 이력곡선의 모양이 점점 슬림(slim)한 형태를 나타내었다. 이는 앞서 결정학적 특성에서 살펴본 바와 같이 La첨가량이 증가함에 따라 결정의 정방정성이 약화되면서 잔류분극이 감소하였기 때문이라 사료된다.

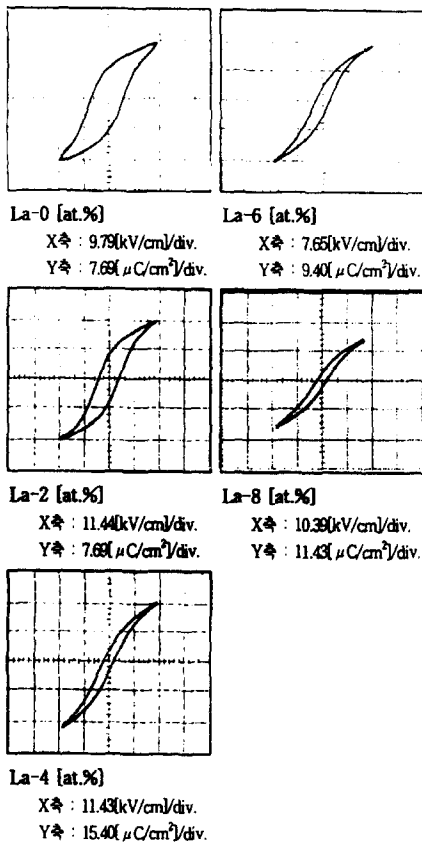


사진 3. La첨가량에 따른 PLT박막의 P-E 이력곡선

Photo. 3. P-E hysteresis loop of PLT thin films with La contents.

소결온도 및 시간이 각각 650°C, 1시간일때 La첨가량에 따른 PLT박막의 잔류분극과 항전계를 그림 6에 나타내었다. La첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 각각 38.84~12.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 24.75~7.5 kV/cm로 감소하였다. 이는 La첨가량이 증가함에 따라 Pb공격자가 증가하여 강유전 정방정상에서 상유전상으로의 전이에 기인한 것으로 사료되어 진다. 초전재료로 적절한 물질은 가능한 한 낮은 항전계 값과 높은 잔류분극 값을 필요로 한다. 이러한 점들을 고려해 볼때 La이 6at.%첨가된 박막의 경우가 가장 적합한 물질로 사료되며, 이때 잔류분극 및 항전계는 각각 13.95 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 8.7kV/cm의 양호한 특성을 나타내었다.

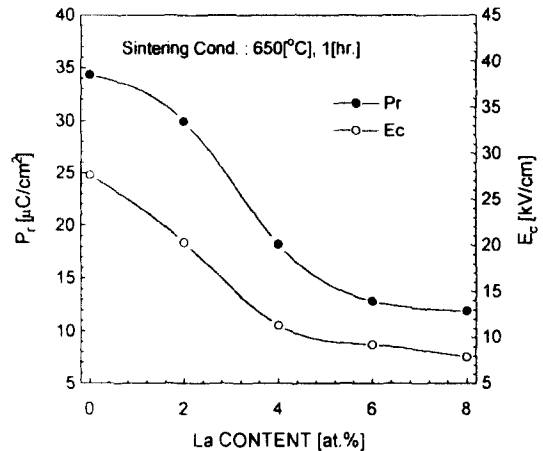


그림 6. La첨가량에 따른 PLT박막의 잔류분극 및 항전계

Fig. 6. Remanent polarization and coercive field of PLT thin films with La contents.

그림 7은 소결온도를 650°C, 소결시간을 1시간으로 하였을 경우 La첨가량에 따른 PLT박막의 초전계수를 나타낸 것이다. La첨가량이 증가함에 따라 초전계수는 증가하는 경향을 보였으며, 6at.% 첨가한 박막의 경우 $3.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 로 최대값을 나타내었다. 이는 앞의 강유전 특성에서 고찰한 바와 같이 초전계수의 큐리온도 및 분극에 대한 의존성 때문이라 사료된다. 즉 상전이 온도인 큐리온도가 낮을수록 온도에 대한 자발분극값의 변화율이 크기 때문에 La의 첨가량이 증가할수록 큐리온도가 낮아지면서 위와 같은 결과가 나타나는 것으로 사료된다.

그림 8은 소결온도를 650°C, 소결시간을 1시간으로 하였을 경우 La첨가량에 따른 PLT박막의 초전류,

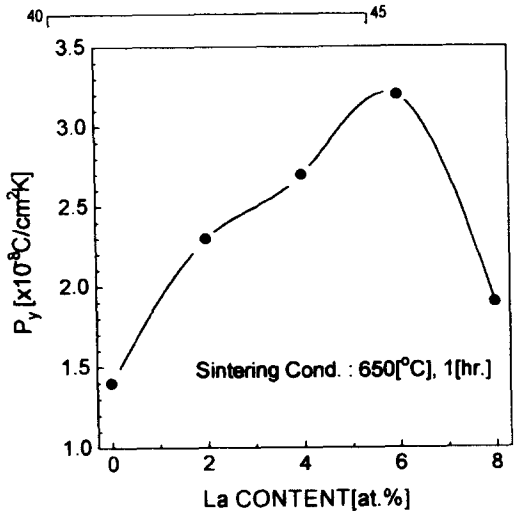


그림 7. La첨가량에 따른 PLT 박막의 초전계수
 Fig. 7. Pyroelectric coefficient of PLT thin films with La contents.

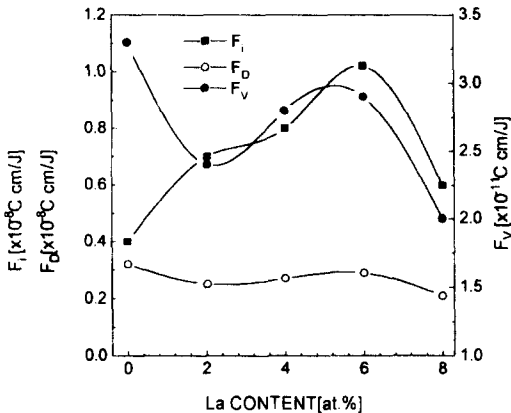


그림 8. La첨가량에 따른 PLT박막의 초전류, 전압 감도 및 비검출률에 대한 평가지수
 Fig. 8. Figure of merit of the pyroelectric current, voltage responsivity and detectivity with La contents.

전압 및 비검출률에 대한 평가지수 F_i , F_v , F_d 를 나타낸 것이다. La첨가량이 증가할수록 F_v , F_d 는 각각 $3.3 \sim 2.0 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.3 \sim 0.21 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 감소하는 경향을 보였다. 이는 La첨가량이 증가할수록 유전상수가 커지는 경향과 함께 c/a_0 로 나타내는 α 의 값이 작아지는 경향 때문으로 사료된다⁽⁷⁾. 초전류에 대한 평가지수 F_i 는 La를 6at.% 첨가한 박막의

경우, 초전계수가 최대를 나타내는데 기인하여 $1.02 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 최대값을 나타 내었으며, 초전류와 비검출률에 대한 성능지수를 함께 고려하였을 경우 La이 6at.% 첨가된 시편에서 F_v , F_d 는 각각 $2.9 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.29 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 가장 양호한 특성을 나타내었다.

5. 결 론

1. PLT stock solution의 DT/TGA 분석결과 500°C 부근에서 페로브스카이트상으로의 상전이가 이루어지고 있음이 관찰되었다.
2. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 La첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, La를 6at.% 첨가하였을 경우 884의 최대값을 나타내었다. 유전손실은 전 조성에 걸쳐 3.4% 이하의 양호한 특성을 나타내었다.
3. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 전형적인 유전 분산 특성을 나타내었다.
4. 650°C에서 1시간 소결한 박막의 경우 La첨가량이 증가함에 따라 잔류분극 및 항전계는 감소하였으며, La를 6at.% 첨가한 박막의 경우 각각 $13.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 8.7kV/cm로 양호한 특성을 나타내었다.
5. 650°C에서 1시간 소결한 경우, La첨가량에 따른 PLT박막의 초전계수는 La첨가량이 증가함에 따라 증가하여 La를 6at.% 첨가한 박막의 경우 $3.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 로 최대값을 나타내었으며, 이때 F_i , F_v , F_d 는 각각 $1.02 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $2.9 \times 10^{-11} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.29 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 로 비교적 양호한 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 PLT박막 제조시 Pb 휘발을 최소화하여 pyrochlore상을 억제하는 보다 적절한 소결 방법과 소결중에 발생하는 수축율을 조절하는 방법에 관해 연구가 이루어지면 Sol-Gel법으로 제조한 PLT박막으로 초전형 적외선 센서의 제작은 가능하리라 생각된다.

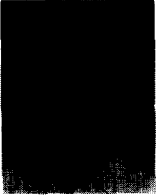
참 고 문 헌

1. A. G. Cynoweth, "Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to Barium Titanate", J. Appl. Phys., Vol. 27, pp. 78~84, 1956

2. K.D.Budd and D.A.Payne, "Sol-Gel processing of $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT, PLZT thin film" Brit. Ceram. Proc., 36, p1072, 1985
3. Keiko Kushida, "Origin of orientation in Sol-Gel derived Lead Titanate Films", Vol.76, pp. 1345~1348 1993
4. H.Diamant, K.Drenck and R.Pepinsky, "Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis", Rev. Sci. Ins., Vol.28, pp. 30~33, 1957
5. Sung gap Lee, Young hie Lee, Chang yub Park, "Pyroelectric properties of Lead Antimony Stannate-Lead Titanate-Lead Zirconate ceramics modified with La and Mn". Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp.2014-2019, 1993
6. Won Jae Lee, Ho-Ki Kim "Electrical properties of Barium Strontium Titanate(BST) thin films deposited on various PT-base electrodes", Vol.11, pp. 11~119, 1995,
7. JCPDS Card No. 04-0802
8. Composition / Structure / Properties relations of ferroelectric Lead-Lathanium-Titanate thin films deposited by multi-ion-beam reactive sputtering" U · M · I Dissertation Services. 1992.
9. Kingery Bowen et.al "Introducton to ceramics" second edition, pp. 922~923,

시사 : 개

김양선



1972년 4월 9일생. 1995년 원광대학교 전자재료공학과 졸업. 1997년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1997년-현재 여의 자동화 시스템 재직.

이성갑



1963년 5월 1일생. 1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 1994년-현재 서남대학교 전자공학과 전임강사.

정장호



1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1990년 동 대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1997년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학).

이영희



1950년 9월 23일생. 1973년 연세대학교 전기재료공학과 졸업. 1975년 동 대학교 대학원 전기재료공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기재료공학과 졸업(공학). 1985년-86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대학교 전자재료공학과 교수.

박인길



1964년 2월 1일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 1996년-현재 신성전문대 전자과 전임강사.