

Sol-Gel법에 의한 $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 박막의 Yttrium Acetate 첨가에 따른 강유전 특성의 변화

논문
8-3-2

Variations of Ferroelectric Properties with the addition of Yttrium Acetate in the $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing

김준한*, 이규선*, 이두희*, 박창엽*

(Joon-Han Kim, Kyu-Seon Lee, Doo-Hee Lee, Chang-Yub Park)

Abstract

In this study, PZT solutions added impurities of Yttrium acetate were prepared by sol-gel processing and were deposited on Pt/SiO₂/Si substrates at 5000 rpm for 20 sec. using spin-coating method. Coated films were annealed at 700~750°C for 30 min. using conventional furnace method. Variations of the crystallographic structure and microstructure of PZT thin films with adding impurities were observed using XRD and SEM, and the electrical properties, such as relative permittivity, tan δ, hysteresis curves and leakage currents, were measured. As the yttrium contents were increased, the remanent polarization and coercive field were decreased. Variations of remanent polarizations and coercive fields of pure and yttrium doped specimens according to polarization reversal cycles were observed using hysteresis measurement. PZT thin films added Y³⁺ ions were completely crystallized at 750°C. Y³⁺ ions, as donor impurity, substituted Pb²⁺ ions located at A-site of perovskite structure. By substitution of Y³⁺ ions, leakage currents became less by decreasing the space charges. Degradation of remanent polarizations of Yttrium added specimens after fatigue was not observed and coercive fields increased more than those of pure PZT thin films.

Key Words(중요용어) : Sol-Gel process, PZT thin film(박막), Yttrium addition(Yttrium첨가), Ferroelectric properties(강유전 특성).

1. 서 론

최근 전자 부품의 소형화, 고집적화 경향에 따라 초전체 및 강유전체를 중심으로 박막화를 이루기 위한 연구가 급진전되고 있다. 박막으로 제작시 낮은 구동 전압, 낮은 소성 온도, 집적화의 가능 등의 이점이 있다. 강유전 박막의 제작 방법에는 스퍼터링¹⁾, CVD²⁾, MOD³⁾, sol-gel법⁴⁾ 등이 있으며, sol-gel법은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법보다 조성 제어가 쉽고, 균일한 박막을 얻을 수 있으며, 넓은 면적의 박막을 제작할 수 있고, 저가격, 간단한 공정 등의 이점을 갖는다.⁵⁾

PZT 박막은 압전 트랜스듀서, 탄성 표면과 기판, 디스플레이 소자, 광 변조기, waveguide device 등에 응용되고 있으며⁶⁾, 특히 최근에 강유전 기억 소자 물질로 주목받고 있다.⁷⁾

기억 소자 물질로 강유전 박막을 사용하면 고유전율에 의한 정전 용량의 증가, 잔류 분극을 이용한 비휘발성 기억 특성, radiation hardness 등의 장점이 있지만, 반복되는 분극 반전에 의한 피로 현상이 문제점으로 제시되고 있다.⁸⁾ 피로 현상이란 분극 반전이 계속될 때 잔류 분극이 감소하고, 항전계가 증가하는 현상을 말하는데, 이런 피로 현상의 원인을 명확하게 밝혀낸 연구 보고는 없으나, 실험에 의한 입증이나 가설 등이 보고되고 있다.^{9,10)}

따라서 본 연구에서는 $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 조성에 Yttrium acetate를 첨가하여 강유전 박막의 구조

* : 연세대학교 공대 전기공학과
접수일자 : 1995년 1월 19일
심사완료 : 1995년 4월 29일

적, 전기적 특성의 변화를 측정하고, 피로 특성의 변화를 측정하여 PZT 박막에 나타나는 피로 현상의 원인을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Sol-gel법을 이용하여 Swartz등이 제안한 방법으로 0.5M의 PZT stock solution을 제조하였으며⁴⁾, 제조 공정은 그림 1과 같다. Pb acetate와 불순물인 Yttrium acetate를 용매인 2-Methoxyethanol에 용해시킨 후, Zr n-propoxide와 Ti isopropoxide를 첨가하여 용해시켰다. Coating solution은 불순물의 첨가량을 조절하여 정량하고, 수화의 속도를 조절하기 위해 formamide를 20 wt% 첨가하여 초음파 세척기를 이용해 충분히 혼합하였다.

Pt/SiO₂/Si 기판위에 5000 rpm으로 20초간 spin coating하여 약 600Å 정도의 박막을 형성시킨 후, hot plate를 이용하여 400°C에서 건조시켜 유기물을 제거하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위하여 위의 공정을 6회 반복하여 약 3600Å의 박막을 얻었다. 일반 소성법으로 30분간 소성하였으며, 승온 속도는 600°C/hr, 강온 속도는 300°C/hr로 하여 시편을 제작하였다.

불순물 첨가에 따른 소성 온도의 변화와 결정 구조의 변화를 측정하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였으며, SEM 분석을 통해 미세 구조의 변화

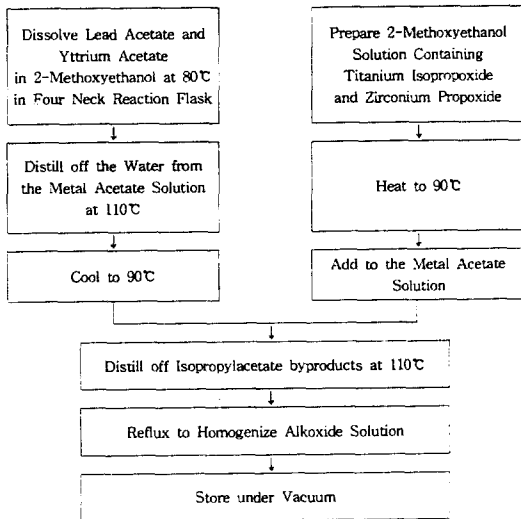


그림 1. PZT stock solution의 제조 공정도
Fig. 1. Fabrication process of PZT stock solution.

3. 결과 및 고찰

를 조사하였다. 스퍼터링으로 Pt를 상부 전극으로 설치하여 제작된 박막의 유전을 및 유전손실, 이력 곡선, 누설 전류, 피로 현상의 변화를 측정하였다.

Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃에 Yttrium이 첨가될 경우의 최적 소성 온도를 결정하기 위해 Yttrium acetate를 4 mol% 첨가한 박막을 소성 온도를 변화시켜서 일반 소성법으로 30분 소성하였다. 그림 2는 제작된 시편의 X-선 회절 분석 패턴이다. 550°C로 소성한 시편은 결정화가 시작되기는 하였지만 pyrochlore 상이 거의 대부분이며, 소성 온도가 600°C에서 700°C까지의 시편들은 perovskite상과 pyrochlore상이 혼재되어 있고, 750°C에서 소성한 시편은 완전한 결정화를 이루었다. 따라서 PZT에 Yttrium이 첨가된 시편의 최적 소성 온도를 750°C로 하여 실험하였다.

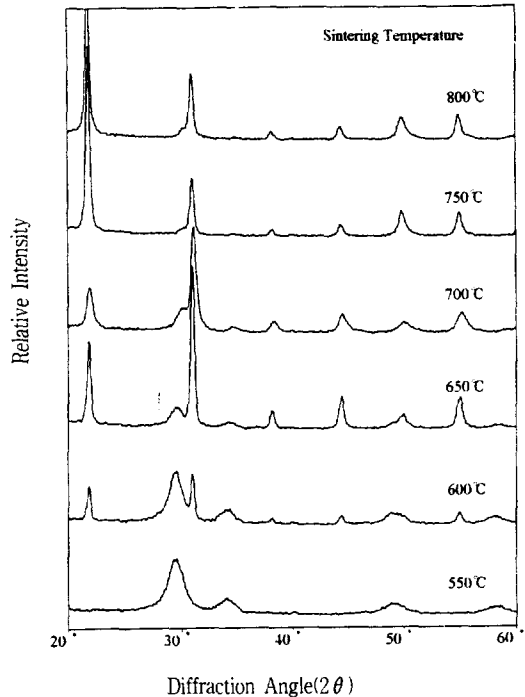


그림 2. Yttrium 첨가시 소성 온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Yttrium added PZT with sintering temperature.

그림 3은 Yttrium의 첨가량을 변화시켜 X-선 회절 패턴의 변화를 조사한 그림으로 750°C에서

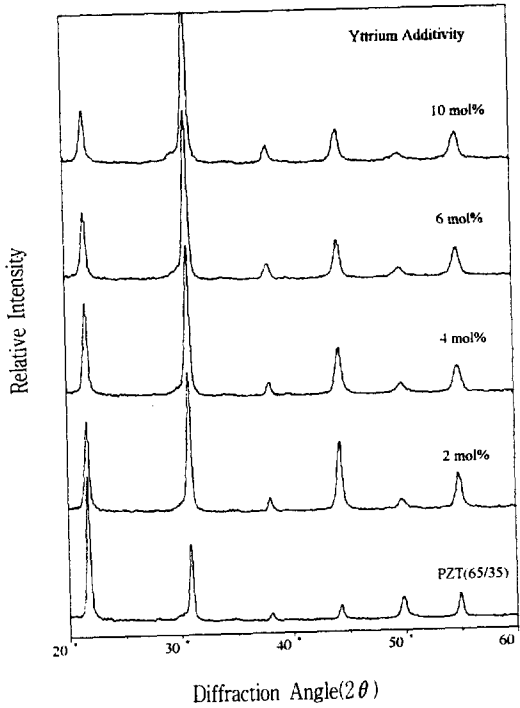


그림 3. Yttrium 첨가량의 변화에 따른 XRD 패턴
Fig. 3. X-ray diffraction patterns with amount of Yttrium addition.

30분 동안 소성하였다. 그림 4는 Yttrium의 첨가에 따른 격자 상수와 격자각(α)의 변화이며, 격자 상수 a 가 Yttrium의 첨가량에 따라 감소하였는데, 이는 이온반경이 작은 Y^{3+} 이온이 페로브스카이트 격자에서 A-site의 Pb를 치환하기 때문이며, 능면체정의 격자 각인 α 도 일정하게 증가하여, 능면체

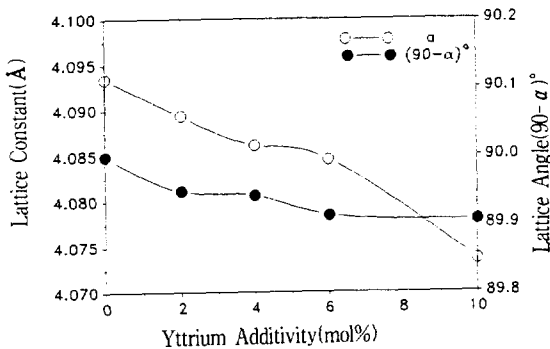


그림 4. Yttrium 첨가량에 따른 격자 상수와 격자각(α)의 변화
Fig. 4. Variation of lattice constants and α angles with amount of Yttrium addition.

정의 특성이 강화되었다고 생각한다.

사진 1은 순수 PZT에 Yttrium의 첨가량에 따른 시편의 표면 사진으로, Yttrium의 첨가량이 증가할수록 로제트(rosette)의 크기가 작아지며 첨가량에 따라 더욱 조밀한 경향을 보이고 있으며, Yttrium이 6 mol% 이상 첨가된 시편에서는 기공이 보이고 있다. 이는 Yttrium acetate의 과잉 첨가로



(a) $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$



(b) PZT + Y 2 mol%



(c) PZT + Y 6 mol%

사진 1. Yttrium 첨가량에 따른 미세 구조의 변화

Photo. 1. Variation of micro-structures with addition of Yttrium addition.

PZT와 결합하지 못한 잉여의 yttrium acetate가 편석 혹은 석출되어 나타나는 현상으로 생각된다.

유전율 및 유전손실의 변화를 그림 5에 나타내었다. Yttrium의 양이 4 mol% 일 때 가장 높은 유전 상수의 값을 보였으며, 유전 손실은 거의 변화가 없었다. 첨가된 Yttrium이 donor의 역할을 하기 때문에 유전상수가 4 mol%까지 증가하다 감소하였으며, 유전상수의 감소 원인은, 사진 1에서도 관찰한 바와 같이, Yttrium의 과잉 첨가로 인한 기공의 발생 때문이며, 잉여분의 Yttrium이 입계등에서 pyrochlore 상을 형성했기 때문이라 생각된다.

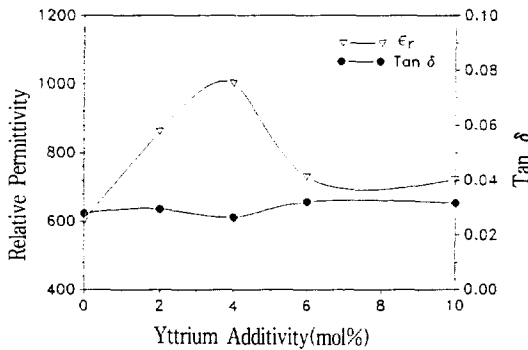


그림 5. Yttrium첨가량에 따른 유전율과 유전손실의 변화

Fig. 5. Variation of relative permittivity and loss tangent with amount of Yttrium addition.

그림 6에 Yttrium의 첨가량에 따른 분극값과 항전계의 변화를 나타내었다. Yttrium의 첨가량이 4 mol% 이상에서 잔류 분극과 항전계의 값이 Yttrium의 첨가량에 따라 감소하였다. 불순물의 첨가량을 증가시킬 수록 이력곡선의 모양이 slim 형으로 변화하며, 비선형성보다는 선형성에 의한 분극이 증가하여 각형(squareness)이 둔화되는 경향을 나타내었다.

그림 7에 인가 전계에 따른 누설 전류의 변화를 나타내었다. PZT 세라믹스는 Pb 휘발에 의한 정공(hole)의 생성으로 정공에 의한 p-type의 전도 특성을 갖는데¹¹⁾, donor인 Yttrium을 첨가하였을 경우 다수 캐리어인 정공의 발생을 억제하게 되어 누설전류의 양을 감소시켰다고 생각된다. Yttrium을 2 mol% 첨가시킨 시편의 인가 전계가 340 kV/cm에서의 누설 전류는 80 $\mu A/cm^2$ 로 순수 PZT의 약 1/2로 감소되었다.

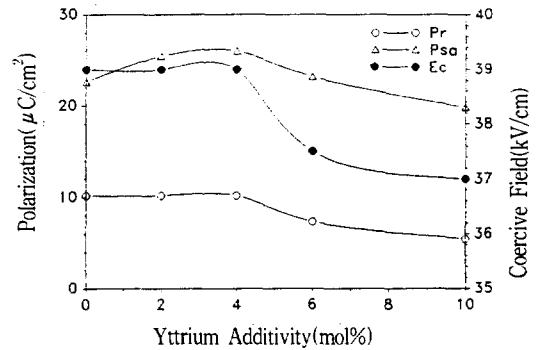


그림 6. Yttrium첨가량에 따른 분극값과 항전계의 변화

Fig. 6. Variation of polarizations and coercive field with amount of Yttrium addition.

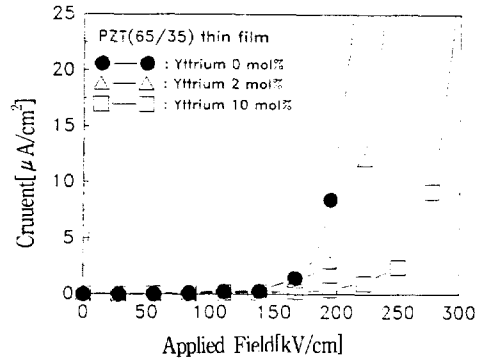


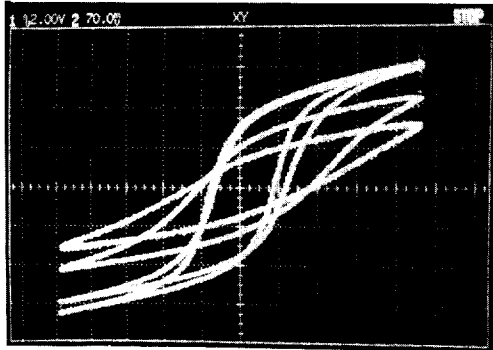
그림 7. 전계 인가에 대한 불순물이 첨가된 PZT 박막의 누설 전류의 변화

Fig. 7. Variation of leakage currents for impurity doped PZT thin film with applied field.

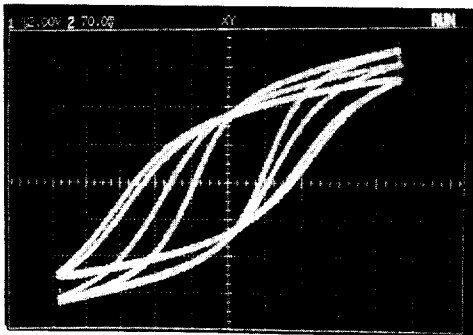
사진 2에 순수 PZT 시편과 Yttrium을 2, 6 mol% 첨가시킨 시편의 강유전 피로 현상을 관찰한 사진을 나타내었으며, 그림 8에 Yttrium첨가량에 따른 잔류 분극과 항전계의 변화를 나타내었다.

사진 2에서 보는 바와 같이 순수 PZT의 경우, 지속적인 분극 반전으로 잔류 분극이 초기값의 1/3로 감소하였고, 항전계는 초기값의 2배로 증가하는 피로 특성을 나타내고 있다. 그런데 Yttrium이 첨가된 시편에서는 10^{10} cycle의 분극 반전 이후 잔류 분극은 감소하지 않으며, 항전계는 순수 PZT의 피로 후의 특성보다 더 큰 증가를 보였다. 이 원인은 Yttrium의 첨가로 인해 지속적인 분극 반전 이후 PZT박막 내부의 정공과 공격자점의 변화로 생각되며, 결국 정공과 공격자점은 PZT박막

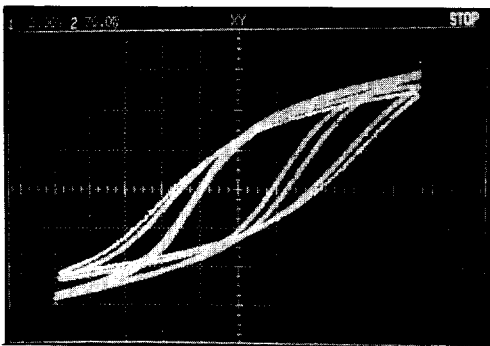
의 분극 반전에 의한 피로 특성에 큰 영향을 미친다고 생각되어진다.



(a) $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$



(b) PZT + Y 2 mol%

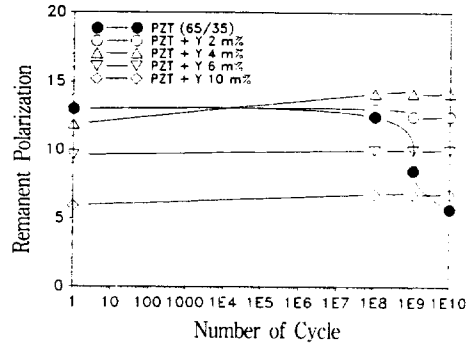


(c) PZT + Y 6 mol%

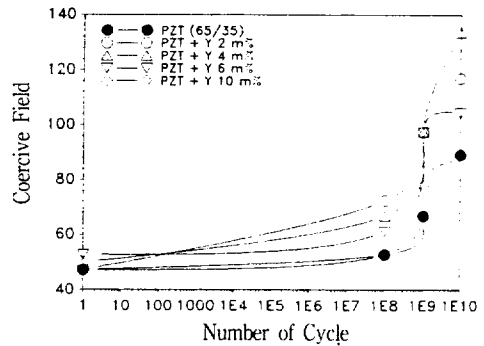
사진 2. Yttrium 첨가량에 따른 피로도
Photo. 2. Variation of fatigue with amount of doped impurity.

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel 법으로 $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 조성에 Yttrium을 첨가하여 박막을 제작하였다. 강유전 박막의 피로 특성의 변화를 측정하여 피로 현상의 원인을 분석하여 PZT 강유전 박막의 기억



(a) Variation of remnant polarizations with number of cycle.



(b) Variation of coercive fields with number of cycle.

그림 8. Yttrium을 첨가한 PZT 박막의 구형과 인가 회수에 따른 잔류 분극과 항전계의 변화

Fig. 8. Variation of remnant polarization and coercive field with number of cycles of applied square for Yttrium added PZT thin film.

소자로의 응용 가능성을 제시하였다.

1. Yttrium을 첨가한 시편의 적정 소성 온도는 $750^{\circ}C$ 이며, Yttrium이 페로브스카이트 구조의 A-site인 Pb^{2+} 이온을 치환하여 donor로 작용하였으며, 불순물의 첨가량이 증가할 수록 로켓구조를 갖는 면적이 증가하였다.
2. 유전 상수는 Yttrium의 첨가량이 4 mol%일 때까지 증가하였으며, 그 이상에서는 과잉 첨가로 인해 감소하였다. 잔류 분극과 항전계는 Yttrium을 4 mol% 첨가한 이후부터 감소하였다. Yttrium의 첨가량을 증가시킬수록 선형성에 의한 분극이 증가하여 각형이 둔화되었으며,

이력 곡선이 slim형으로 변했다.

3. 누설 전류는 Yttrium의 첨가량을 증가시킬수록 감소하여 Pb 휘발에 의한 정공의 발생을 억제하여 다수 캐리어의 수를 감소시켰다.
4. 10^{10} cycle의 분극 반전 이후, 순수 PZT는 잔류 분극은 초기치의 1/3로, 항전계는 약 2배로 증가하였으나, Yttrium이 첨가된 시편은 잔류 분극의 변화는 거의 없었고, 항전계는 순수 PZT보다 많이 증가하였다. 따라서 정공과 공격자점은 PZT박막의 분극 반전에 의한 피로 특성에 큰 영향을 미친다고 생각되어 진다.

참 고 문 헌

1. S. B. Krupanidhi, et al., J. Appl. Phys., 54(11), pp. 6601-6609, 1983.
2. M. Okada, K. Tominaga and T. Araki, Jap. J. Appl. Phys., Vol. 29(4), pp. 718-722, 1990.
3. R. W. Vest and J. Xu, Ferroelectrics, Vol. 93, pp. 21-29, 1989.
4. S. L. Swartz, S. J. Bright and J. R. Busch, Proceedings of the Ceramic Science and Technology Congress, Ceram. Trans., p. 14, 1990.
5. K. D. Budd and D. A. Payne, Inst. Phys. Conf., No. 103, Part 1, p. 13, 1989.
6. G. H. Haerting, Ceram. Trans., Vol. 25, p.1, 1992.
7. P. K. Larsen, R. Cuppens and G.A.C.M. Spierings, Ferroelectrics, Vol. 128, pp. 265-292, 1992.
8. J. F. Scott and C.A. Paz de Araujo, Science, Vol. 240, pp. 1400-1405, 1989.
9. S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers and P. V. Dressendorfer, J. Appl. Phys., 68(12), pp. 6463-6471, 1990.
10. H. M. Duiker, P. D. Beale and J. F. Scott, J. Appl. Phys., 68(11), pp. 5783-5791, 1990.
11. B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe : Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp. 154-159, 1971.

저자소개



김준한

1989년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업(학사). 1991년 2월 연세대학교 전기공학과 석사. 1995년 2월 연세대학교 대학원 전기공학과(공박). 현재 University of Minnesota, Dept. of Electrical Eng., Post-doctoral Fellow.



이규선

1971년 4월 16일생. 1989년 3월-1993년 2월 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1993년 3월-1995년 2월 동 대학원 전기공학과(석사). 1995년-현재 LG전자 기술원 ASIC센터 연구원.



이두회

1964년 1월 6일생. 1986년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1988년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년-현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정.



박창엽

1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 전기공학과 졸업. 1960년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 연세대학교 공대 전기공학과 교수.