

소성 조건과 Zr/Ti 몰비에 따른 졸겔 Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ 박막의 구조 및 강유전 특성

9-8-10

Structural and Ferroelectric Characteristics of Sol-Gel Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Thin Films According to the Sintering Conditions and Zr/Ti mol%

김준한, 윤현상, 박정흠, 장낙원, 박창엽

(Joon-Han Kim, Hyun-Sang Yoon, Jeong-Heum Park, Nak-Won Jang, Chang-Yub Park)

Abstract

In this study, we have analyzed structural analysis and measured ferroelectric characteristics of PZT thin films prepared by sol-gel process with different sintering conditions and different Zr/Ti mol%. When the Zr mol% of PZT thin film was increased, it was found that the remanent polarization and coercive field were decreased and increased, respectively. Also, the maximum dielectric constant of PZT(50/50) thin film was 786.8. We got double hysteresis(anti-ferroelectric) curve from PbZrO₃ thin film. As heating rate goes up, pyrochlore phase of PZT thin film was decreased and dielectric and ferroelectric characteristics were improved. As a result of variation of sintering temperature and time 500°C~800°C and 5 sec.~8 hours, respectively, we got optimal sintering temperature and time. The optimum sintering temperature and time of conventional furnace method and rapid thermal processing method were 650°C~700°C for 30~60 minutes and 700°C/20 seconds~2 minutes, respectively.

Key words(중요용어) : PZT thin film(PZT 박막), rapid thermal process(급속여처리법), ferroelectric(강유전), hysteresis curve(이력곡선), heating rate(승온속도)

1. 서 론

80년대 중반 이후, 비휘발 메모리에 대한 요구가 절실해 지면서, 또한 강유전체 박막의 제조 방법에 대한 진보된 기술의 발표로 강유전체 메모리에 대한 연구가 활기를 띠기 시작하였다. 1985년 Payne 등¹⁾이 발표한 sol-gel법에 의한 PZT계 박막의 제조 방법으로 그 당시 사용되던 방법으로 제조된 강유전체 박막에 비해 특성이 매우 우수한 박막을 손쉽게 제조할 수 있게 되었다. 우수한 특성의 강유전체 박막의 제조 방법에 대한 연구가 지속되면서 MOD²⁾ 법, Sputtering³⁾ 법 등으로 제작된 우수한 특성의 강유전체 박막이 많이 보고되고 있다. 또한, 최근에는 laser ablation^{4,5)}법에 의한 박막의

제작이 보고되고 있다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 2~3년 전 부터는 미국의 Ramtron사에서 강유전체 박막을 이용한 메모리 소자 상품을 판매하여 왔으며, 최근 256 kB 제품을 발표하기에 이르렀다. 이처럼, 강유전체 박막은 메모리 소자뿐 아니라 압전 특성을 이용한 센서 및 마이크로 액츄에이터 분야인 MEMs(micro-electro-mechanical system)⁶⁾와 초전 특성을 이용한 적외선 센서(infrared detector)용 소자⁷⁾로 응용되고 있다. 또한, 전기 광학 소자⁸⁾ 및 탄소표면과 소자^{9,10)} 등으로도 응용이 시도되고 있다.

본 논문에서는 Payne등에 의해서 제시된 Sol-Gel 방법을 이용하여 PZT 박막을 제조하였으며, 제조된 PZT 박막의 소성 온도 및 시간, 소성 방법에 따른 결정화 특성 및 미세 구조 특성에 대한 조사를 하였다. 또한, Zr/Ti 몰비에 따른 구조 특성 분석 및 유전율, 이력 곡선 등의 강유전 특성에 관한 실험 및 분석을 하였다.

* : 연세대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 4월 23일
심사완료 : 1996년 7월 19일

2. 실험

박막을 제조하는 기법으로는 크게 건식과 습식 방법으로 크게 나눌 수 있다. 건식 방법으로는 sputtering, evaporation, CVD, laser ablation법 등이 있고, 습식 방법으로는 MOD, Sol-Gel법 등이 있다. 습식 방법은 일반적으로 기판에 열을 가하지 않은 상태에서 박막을 형성시키고, 건식 방법은 기판에 열을 가한 상태에서 박막을 형성시키는 것이 일반적이다. 장비의 가격이나 증착속도 면에서 볼 때 후자의 경우 가격이 싸고 속도가 빠른 반면에 전자의 경우 가격이 비싸고 속도가 느린 것이 특징이라 볼 수 있다. 특히 Sol-Gel 법으로 박막을 제조할 경우 균질성이 좋고 조성비의 조절이 용이하며, 박막 제조 시 소성 온도가 낮고 다른 방법에 비하여 비용이 적게 든다는 이점이 있다¹¹⁾

PZT 박막을 제조하기 위한 용액의 제조 방법은 용매의 종류, 촉매의 종류 등에 따라 몇몇의 방법이 있으나 본 연구에서는 Budd¹²⁾, Payne¹³⁾, Schwartz^{13,14)} 등에 의하여 제안된 방법을 이용하였다. 이 방법에서는 용매로 2-methoxyethanol을 사용하였으며, 원료 물질은 $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 3H_2O$, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 를 사용하였다. Lead acetate는 소성 중 휘발이나 수분의 과다 함량을 고려하여 10% 더 평량하였다. 그림 2.1의 제조 공정도에 따라 Pb-Ti와 Pb-Zr 기본 용액을 제조한다. Lead acetate를 플라스크에 넣고 용매 2-methoxyethanol을 혼합하여 온도를 올린다. 약 60°C를 넘어서면서 lead acetate는 완전히 용해되어 투명한 용액이 된다. 온도를 계속 상승시켜 105°C에서 유지하면서 lead acetate중에 포함된 질질수와 부산물을 증류하여 제거한다. 이 과정을 3회 반복 실행한다. 온도를 80°C 까지 낮추어 Zr-npropoxide 또는 Ti-isopropoxide를 첨가한다. 이후 다시 온도를 상승시켜 105°C에서 증류 및 혼합을 3회 반복한다. 제조된 기본 용액의 농도는 0.5 Molar로 하였으며, 연한 노란색을 띠게 된다. 완성된 기본 용액은 완전 밀폐하여 시약병에 보관하고 필요 시 바나 주사기를 이용하여 조금씩 뽑아서 사용하였다. PZT 박막을 제조하기 위해서는 제조된 기본 용액을 수화 과정을 통하여 코팅 용액을 제조하고 이를 이용하여 spin-coating 방법으로 박막을 제조한다. PZT 코팅 용액을 제조하기 위해서는 준비된 Pb-Ti와 Pb-Zr 기본 용액을 원하는 조성비로 혼합하여 Pb-Zr-Ti 기본 용액을 제조한다. 여기에 물과 촉매를 포함하는 수화 용액과 혼합하여 PZT 코팅 용액을 제조한다. 이렇게 제조된

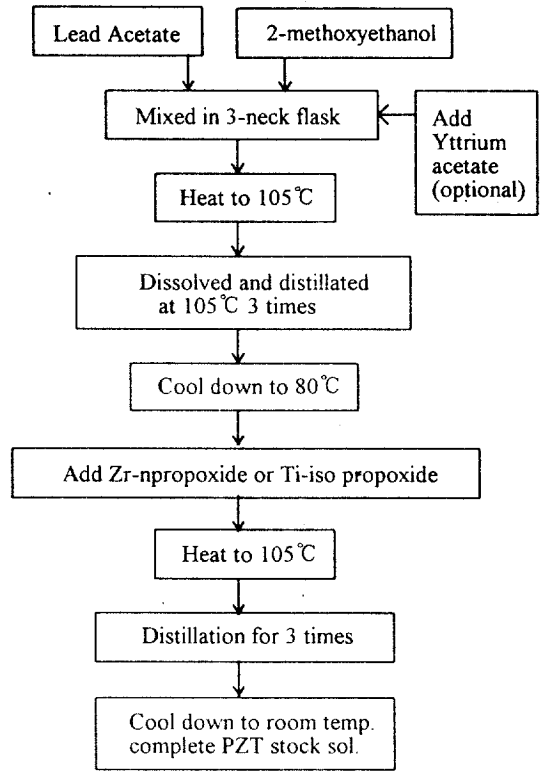


그림 2.1. PZT 기본 용액 제조 과정
Fig. 2.1. Manufacturing process of PZT stock solution.

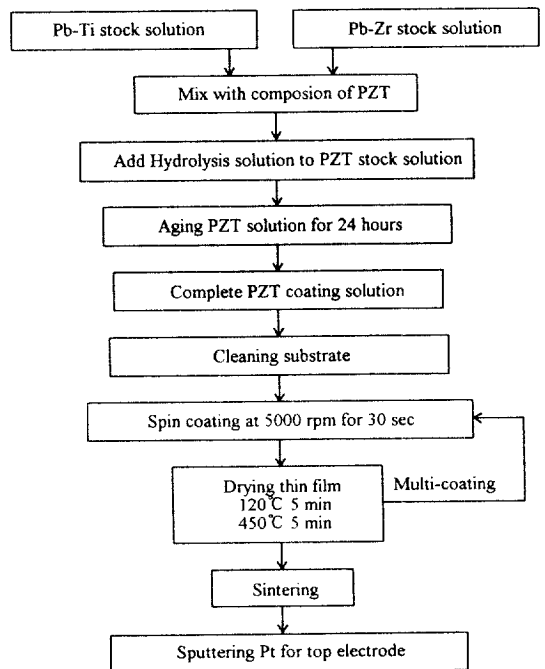


그림 2.2. PZT 박막의 코팅 과정

Fig. 2.2. Coating process of PZT thin film.

용액은 약 24시간의 숙성 과정을 거친 후 박막 제조를 위한 코팅 용액으로 사용하게 된다. 이 코팅 용액은 숙성 시간이 길어짐에 따라 gelation이 진행되므로 오랜 시간 사용할 수 없게 된다. 코팅 용액의 준비가 끝나면 spin-coating법을 이용하여 기판에 박막을 형성시킨다. 본 연구에서 사용된 기판은 silicon wafer 위에 두께가 약 3000Å 정도의 SiO₂를 형성시키고 다시 그 위에 박막의 하부전극으로 사용될 백금(Pt)을 sputtering법으로 약 1300 Å 정도의 두께로 형성시켰다. 또한 백금과 SiO₂의 부착력을 증대 시키기 위하여 질소 분위기, 780°C에서 약 30분 동안 열처리하였다. 열처리 이후 아세톤, 메탄올 증류수를 이용하여 차례로 화학적 세척을 하였으며, 준비된 기판의 크기는 1cm×1cm였다. 기판의 준비가 끝나면 spin-coater를 이용하여 박막을 형성시킨다. 이때 사용된 spin-coater는 Headway Research사의 P.R. coating용 장비를 이용하였으며, Coating 속도는 5000rpm 이었다. 원하는 두께의 박막을 위해서는 여러 번 coating 하면 된다. 매번 coating 할 때 마다 Hot-plate를 이용하여 두 단계의 건조를 하였으며 건조 시간과 온도는 각각 120°C와 400°C에서 5분 동안 하였다. Coating과 건조가 끝난 시편은 일반 소성 방법과 급속 소성 방법에 의하여 소성하였다. 소성온도는 500°C~800°C, 소성시간은 5초~8시간이었다.

3. 결과 고찰

3.1. 코팅 용액의 DT/TG 분석

그림 3.1은 PZT 코팅 용액의 DT/TG 분석 결과를 나타내었다. DT 분석 결과를 보면 약 100°C 부근에서 발생한 흡열 피크는 코팅 용액에 포함된 수분과 용매인 2-methoxyethanol의 증발로 나타나는 것으로 생각되며, 300°C~400°C에서 나타나는 발열 피크는 유기물의 연소에 의해서 발생하는 것으로 생각된다. 또한 550°C 부근에서 나타나는 커다란 발열 피크는 결정화가 진행 되면서 발생하는 것으로 생각된다. TG 분석 결과를 보면 질량의 감소가 처음 흡열 피크가 나타나는 온도 부근에서 용매인 2-methoxyethanol의 증발로 인하여 질량의 급격한 감소를 보이며, 그 다음으로는 유기물의 연소 시와 결정화 시에 질량의 감소가 나타났으며 600°C 이후에는 질량의 감소는 거의 나타나지 않았음을 볼 수 있다. 이상의 코팅 용액의 DT/TG

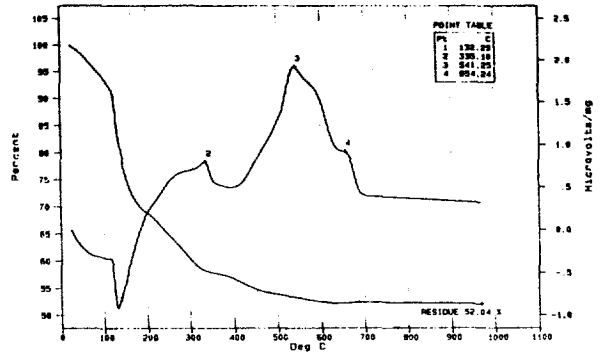
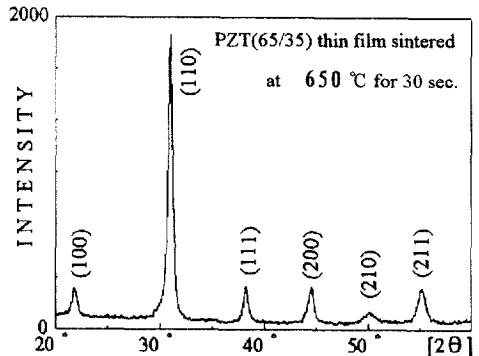
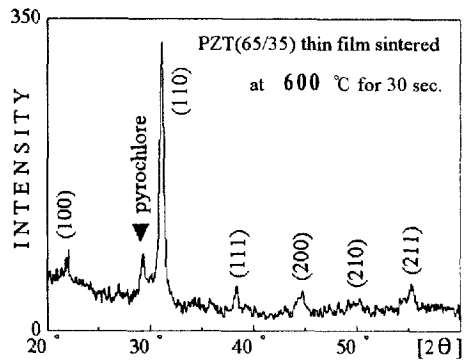
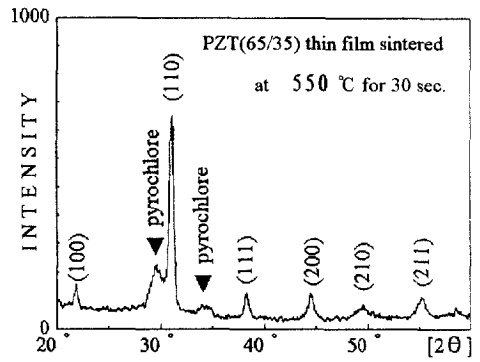


그림 3.1. PZT 코팅 용액의 DT/TG 분석결과
Fig. 3.1. DT/TG analysis of PZT coating solution.



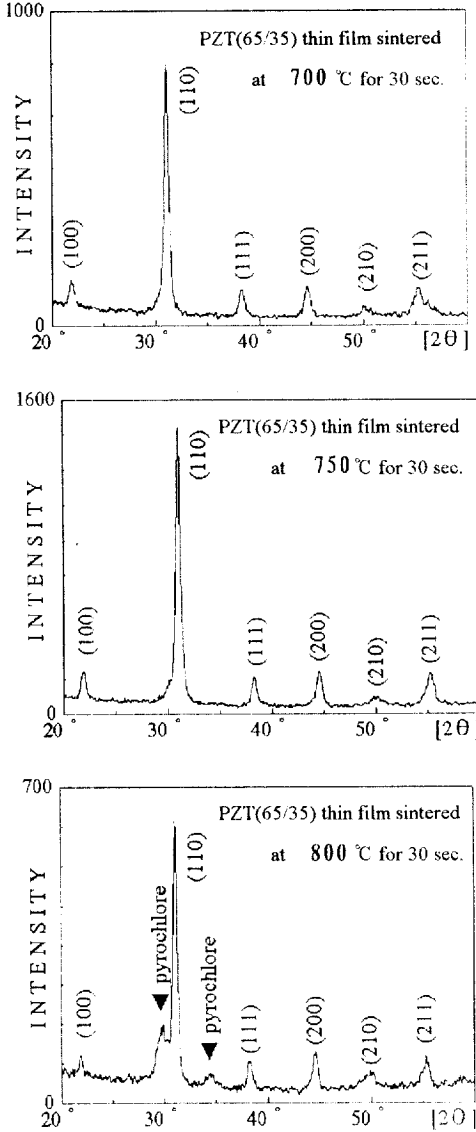


그림 3.2. 급속 열처리법에 의하여 제작된 PZT (65/35) 박막의 소성 온도에 따른 X ray 회절 실험 결과

Fig. 3.2. X-RD result of PZT(65/35) thin film sintered by RTA method with sintering temperature.

분석을 통하여 박막의 건조 단계를 1차 120°C, 2차 400°C로 선정하였다.

3.2. X-ray 회절 분석

박막의 제조 변수에 따른 결정화 특성을 X-ray 회절 실험을 통하여 알아보았다. 제조된 박막 시편

의 두께가 얇기 때문에 X선의 입사각이 클 경우 박막의 결정면에서 회절 되어 나오는 강도가 너무 작아 측정에 어려움이 있을 것으로 생각되어서 본 실험에서는 X 선의 입사각의 크기를 약 2° 정도로 하여 X-ray 회절 분석을 하였다. 이러한 방법으로 X ray 회절 분석을 할 경우 회절 감도를 높이기 위하여 filter의 사용을 줄여야 하기 때문에 정확성이 감소하게 되고 결정의 방향성을 알아보는 데는 약간 불리한 점이 있으나 두께가 얇은 박막으로 부터 큰 회절 강도를 얻을 수 있어 결정화 특성을 알아보는데 용이하다 할 수 있다고 생각된다. 먼저 박막의 소성 온도에 따른 결정화 특성을 X-ray 회절 분석을 통하여 알아보았다. 본 실험에서는 급속 열처리법과 일반 소성법을 이용하여 PZT 박막을 소성하였다. 그림 3.2는 PZT(65/35) 박막의 소성 온도 550°C~800°C에서 30초 소성한 시편의 X-ray 회절 분석이다. 그림에서 볼 수 있듯이 소성 온도가 550°C와 600°C에서는 이차상(pyrochlore phase)이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 650°C~750°C에서는 이차상(pyrochlore phase)도 없고 모든 주 피크들이 잘 나타나 있음을 보아 PZT의 결정화가 충분히 이루어 졌음을 알 수 있다. 그러나, 소성 온도 800°C에서는 또 다시 이차상(pyrochlore phase)이 발견되고 있다. 그림 3.3은 일반 소성법에 의해 제작된 시편의 소성 온도에 따른 X ray 회절 실험 결과이다. 이때 승온 속도는 600°C/h였고, 소성 온도는 500°C~800°C였으며 소성 시간은 30분이었다. 소성 온도 550°C까지는 이차상(pyrochlore phase)이 지배적으로 나타나고 있으며 600°C를 넘어서면서 이차상(pyrochlore phase)이 상당히 감소하였으나 급속 열처리법으로 소성한 시편과 비교하여 볼 때, 작지만 이차상(pyrochlore phase)이 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한, 소성 온도 800°C에서는 이차상(pyrochlore phase)의 존재가 확실히 나타나고 있다. 그림 3.4는 승온 속도를 변화시키면서 제작한 시편의 X-ray 회절 분석이다. 이 결과를 그림 3.2, 3.3과 비교하여 볼 때 승온 속도가 느릴수록 관측하는 이차상(pyrochlore phase)이 많음을 알 수 있다. 이와 같이 승온 속도가 느릴수록 관측 이차상(pyrochlore phase)이 증가하는 이유는 승온 과정 중에 형성된 이차상(pyrochlore phase)이 소성 후에도 페로브스카이트상으로 전부 전이되지 않고 그대로 남아 있기 때문으로 생각된다.

그림 3.5와 그림 3.6은 PZT(65/35)의 급속 열처리법과 일반 소성법에 의해 제작된 시편의 소성 시간에 따른 X ray 회절 분석이다. 급속 열처리

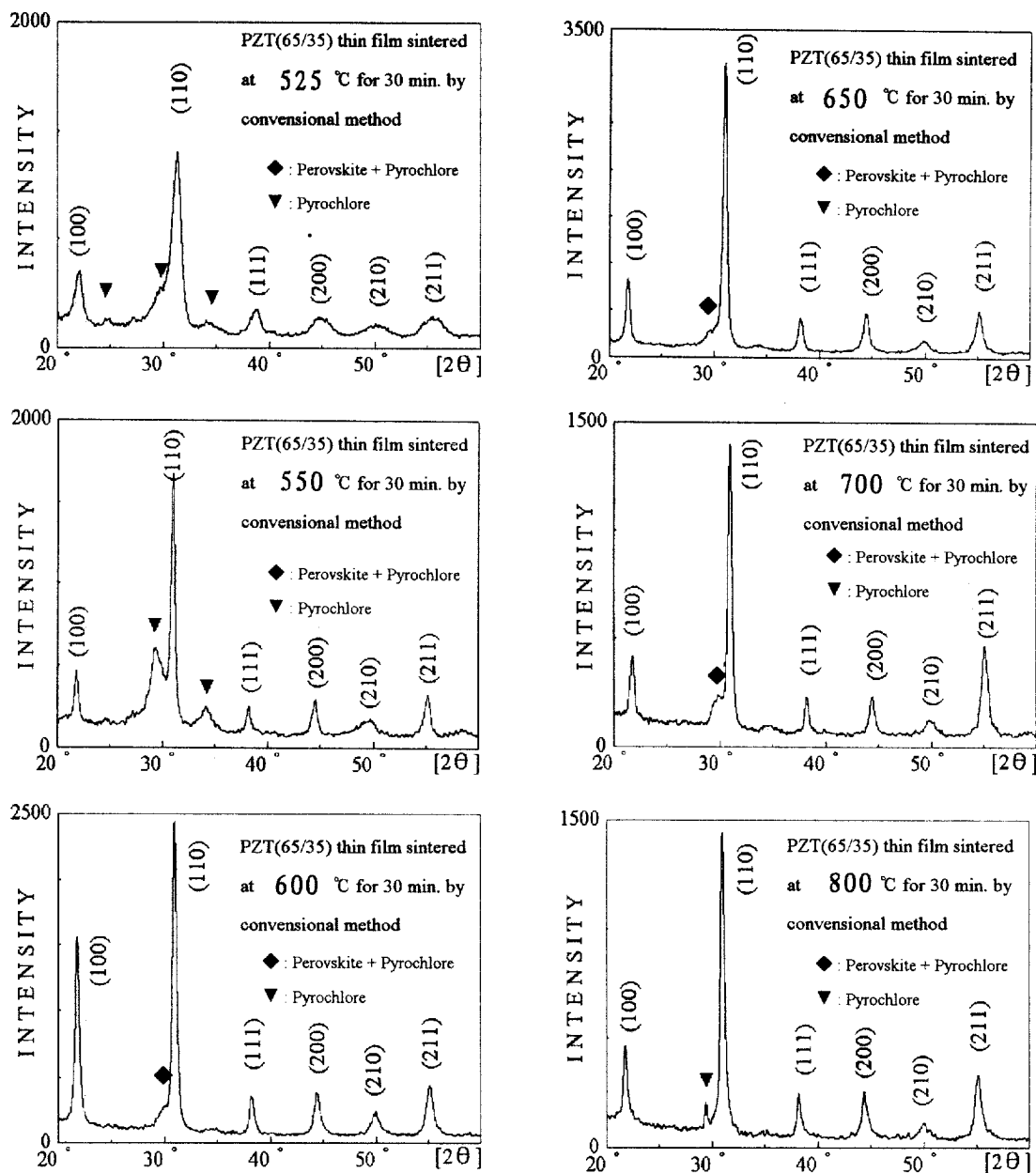


그림 3.3. 보통 소성법에 의해 제작한 PZT(65/35) 박막의 소성 온도에 따른 X-ray 회절 실험 결과
 Fig. 3.3. X-RD result of PZT(65/35) thin film sintered by conventional method with sintering temperature.

법에 의해 소성한 경우 소성 시간이 매우 짧은 5초의 경우 전체적인 회절 강도가 매우 작고 각 면의 피크의 크기가 매우 작게 나타났으나 이차상(pyrochlore phase)은 발견되지 않았다. 소성 시간이 2분인 시편의 경우 회절 강도와 각면에서의 피크가 뚜렷이 관찰되었다. 급속 열처리의 경우 소성 시간이 아주 짧은 경우를 제외하고는 페로브스카

이트 결정 구조의 형성이 소성 시간과는 크게 관계가 없음을 알 수 있었다. 일반 소성법에 의해 제조된 경우 그림 3.6의 경우 소성 시간이 5분 정도로 짧을 경우에도 비교적 페로브스카이트 구조의 형성이 잘 이루어졌음을 볼 수 있다. 그러나 소성 시간이 4시간으로 매우 길 경우 이차상(pyrochlore phase)이 나타나고 있음을 볼 수 있다.

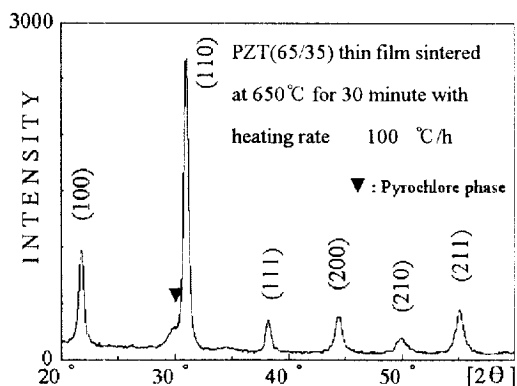


그림 3.4. PZT(65/35) 박막의 승온 속도의 변화에 따른 X-ray 회절 분석

Fig. 3.4. X-RD analysis of PZT(65/35) thin film according to heating rate.

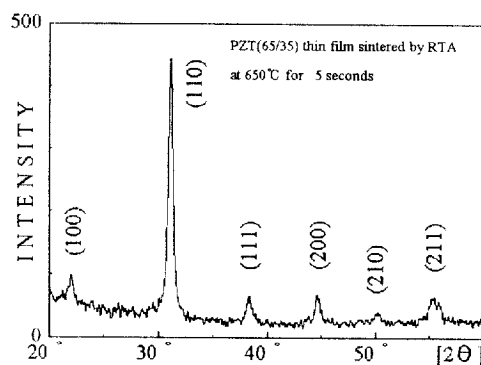
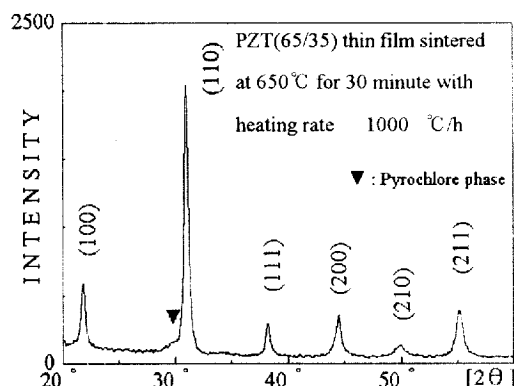


그림 3.5. 급속 열처리법에 의하여 제작된 PZT(65/35) 박막의 소성 시간에 따른 X-ray 회절 실험 결과

Fig. 3.5. XR-D result of PZT(65/35) thin film sintered by RTA method with sintering time.

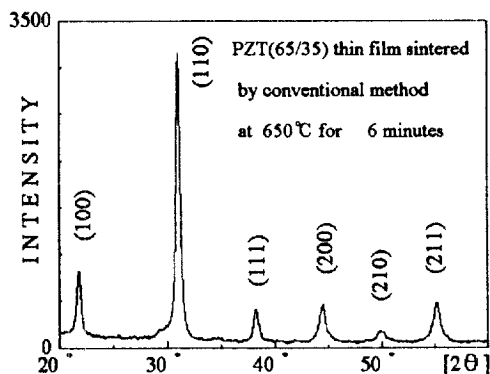
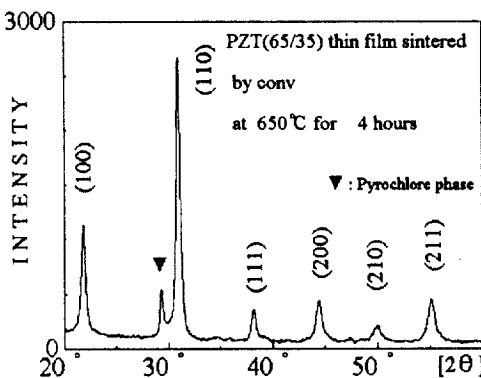


그림 3.6. 일반 소성법에 의하여 제작된 PZT(65/35) 박막의 소성 시간에 따른 X-ray 회절 실험 결과

Fig. 3.6. X-RD result of PZT(65/35) thin film sintered by conventional method with sintering time.



이 원인은 소성 시간이 증가할 경우 박막의 Pb가 휘발하여 Pb 결핍에 의한 이차상이 형성되는 것으로 생각된다.

그림 3.7은 박막의 두께 변화에 따른 PZT

(65/35) 박막의 결정화 특성을 나타낸 것이다. 소성 온도는 650°C, 소성 시간은 30초 동안 급속 열처리법에 의하여 소성하였고, 1회 코팅한 경우 박막의 두께는 약 600 Å 정도이다. 그림 3.7은 코팅

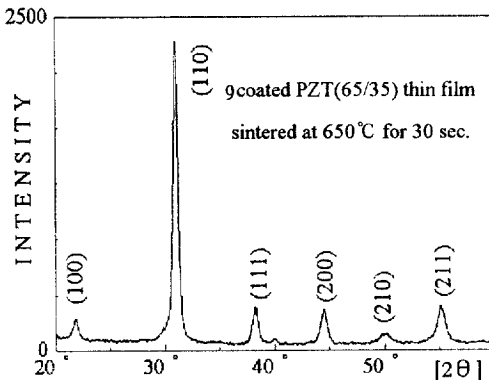
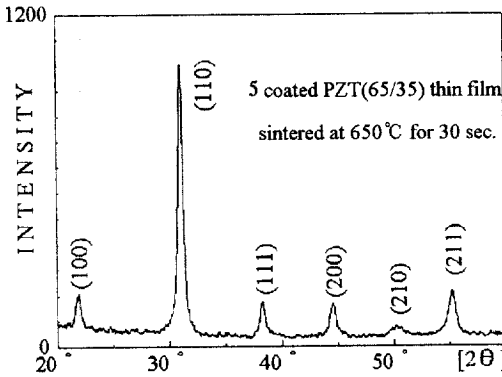
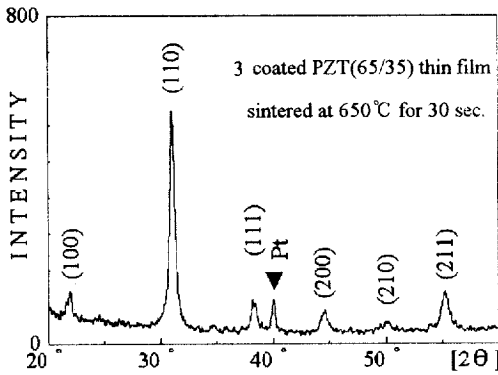
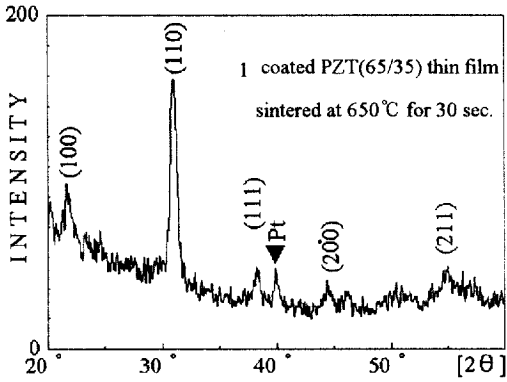
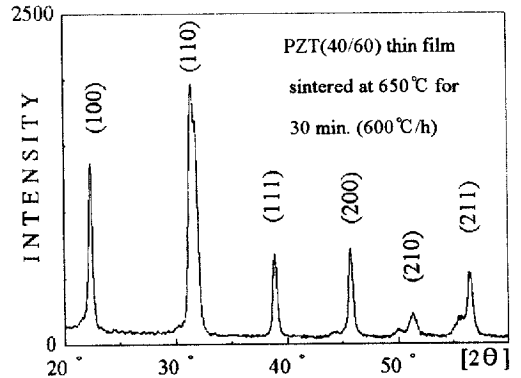
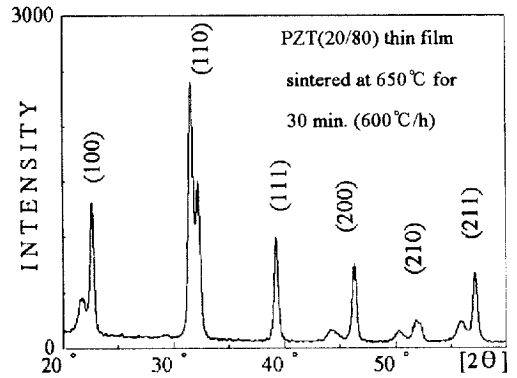
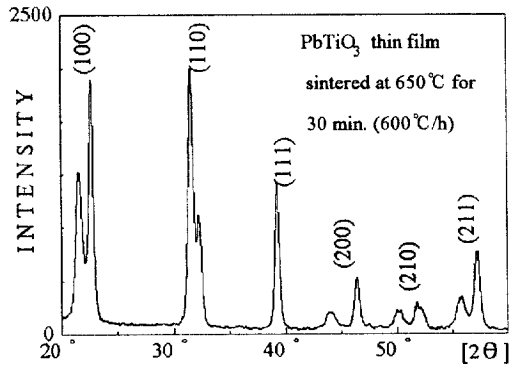


그림 3.7. 코팅 횟수에 따른 PZT(65/35) 박막의 X-ray 회절 분석

Fig. 3.7. X-RD analysis of PZT(65/35) thin film with coating number.

횟수를 1, 3, 5, 9회 한 경우이다. 1회 코팅한 경우 페로브스카이트상의 X-ray 회절 강도가 미약하고 기관의 백금(Pt) 전극 피크가 검출되고 있는 것으로 볼 때 두께가 너무 얇아서 X-ray 회절의 강도가 너무 작거나, 기관과 밀착된 부분이어서 페로브스카이트상의 형성이 어려운 것 때문일 것이라 생



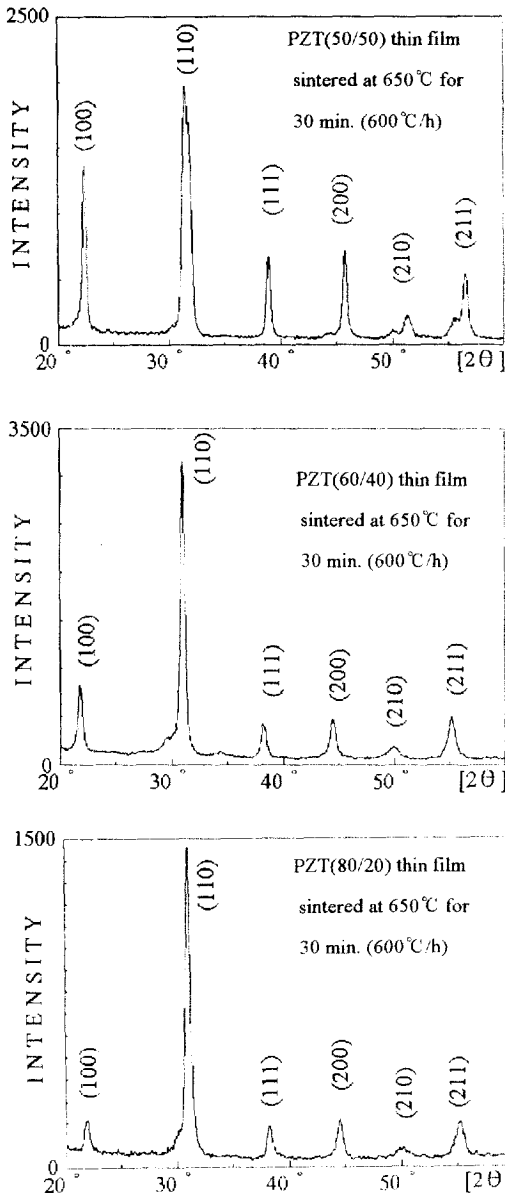


그림 3.8. PZT 박막의 Zr 몰비에 따른 X-ray 회절 분석
 Fig. 3.8. XRD analysis of PZT thin film with variation of Zr mol%.

각된다. 또한 단 1회 코팅으로 박막의 밀도가 작아서 X선의 입사각이 2° 정도로 작아도 박막을 통과하여 하부의 백금 전극까지 X선이 미치기 때문이라 생각된다. 3회 코팅한 경우 페로브스카이트상의 형성이 많이 증가하였으나 아직도 백금(Pt) 피크가 검출되고 있다. 그러나 코팅 횟수를 5회 이상 하면서 페로브스카이트상의 형성은 확실히 나타나

며, 이차상(pyrochlore phase)은 검출되지 않고 있다. 이 결과로 미루어 볼때 sol-gel법으로 박막을 제작할 때, 박막의 두께를 줄이는데 한계점이 있을 것으로 판단되며, 본 실험에서의 한계는 약 1800 Å 즉 3회 정도라 생각된다. 앞으로도 논의될 것이지만, 그림 3.7에서처럼 두께의 증가에 따라 결정 구조 특성이 개선됨은 물론이고 그에 따른 강유전 특성 역시 개선됨을 알 수 있다. 그림 3.8은 일반 소성법으로 소성한 PZT 박막의 몰 비에 따른 조성별 X-ray 회절 실험 결과를 나타내었다. 소성 온도는 650°C에서 30분간 소성하였으며 승온 속도는 600°C/h였다. 이 결과를 분석한 결과를 그림 3.9에 그래프로 나타내었다. Zr의 몰 비가 증가하면서 결정구조가 정방정상에서 능면체정상으로 변화하는 것으로 생각되어지며, 상전계는 약 Zr/Ti=50/50일 지점으로 생각된다.

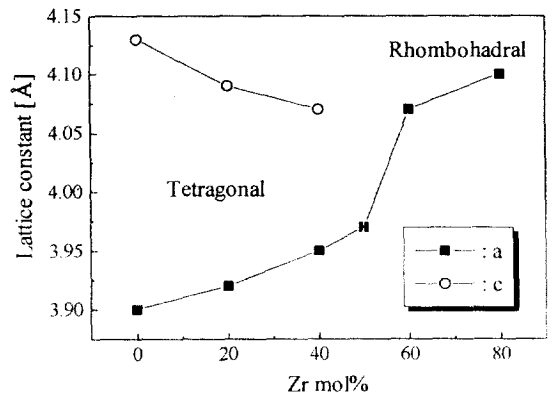


그림 3.9. Zr/Ti 몰비에 따른 결정 격자 구조 변화
 Fig. 3.9. Variation of crystal structure with Zr mol%

3.3. 미세 구조 분석

상부 전극으로 백금을 설치한 MFM 시편의 두께에 따른 조성 특성을 알아보기 위하여 A.E.S. (Auger Electron Spectroscopy) 실험을 하였으며 그 결과를 그림 3.10에 나타내었다. 이 시편의 조성은 PZT(65/35)였으며 일반 소성법으로 650°C에서 30분간 소성한 것이다. 박막의 상부 전극에서 스퍼터링을 시작하였으므로 스퍼터링 초기에 나타나는 피크는 상부 전극인 백금을 나타내는 것이다.

초기에 약간의 유기물 성분인 C가 검출되고 있으나 이것은 시편의 세척 과정에서 유기 용매에 의하여 오염된 것으로 생각된다. 초기의 백금 피크가 감소하면서 박막의 성분인 Oxygen, Pb, Zr, Ti가 검출되기 시작한다. 분석 결과 대체로 두께에

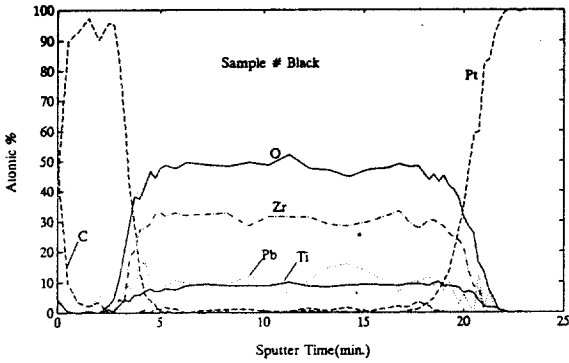
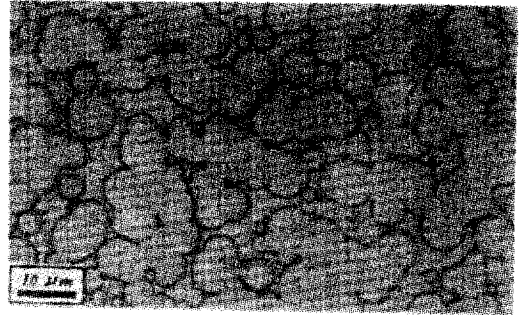


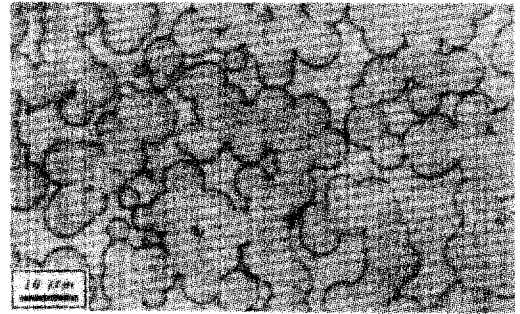
그림 3.10. PZT(65/35) 박막의 A.E.S. 실험 결과
Fig. 3.10. A.E.S. result of PZT(65/35) thin film.

다른 성분의 분포는 대체로 균일 하였다. 그러나 Pb는 다른 성분에 비해 두께에 따른 분포가 비교적 불균일하였는데, 그 이유는 Pb는 다른 성분에 비해 검출 감도가 매우 낮기 때문에 그에 따른 측정 오차가 생겼으리라 생각되고 또한 Pb는 다른 성분에 비해 용점이 매우 낮아 소성 과정에서 이동이 매우 용이하였으리라 생각되며, 더욱이 소성 중 휘발을 대비해 더 첨가한 10 wt%의 Pb가 국부적으로 물리면서 나타난 현상으로 생각된다.

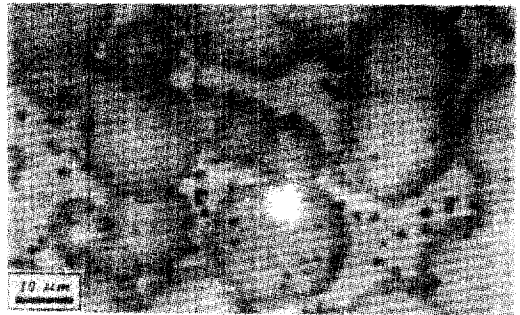
PZT 박막의 조성, 소성 온도, 시간 등의 변화에 따른 박막의 형상의 변화를 약 900배의 광학 현미경과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 먼저 일반 소성법으로 650°C에서 30분간 승온 속도 600°C/h로 소성된 시편에 대한 미세 구조 관찰 결과를 알아 보자. 그림 3.11은 조성에 따른 PZT 박막의 광학 현미경 사진이다. 그러나 Zr의 몰 비가 50% 이하에서는 광학 현미경의 배율로는 관찰되는 것이 없어서 전자 현미경에 의한 관찰 결과를 그림 3.14에 나타내었다. 그림 3.11을 보면 둥근 원 모양의 상이 나타나고 있으며 Zr의 몰 비가 증가하면서 이 원 모양의 상이 점점 크고 넓게 분포하게



(b) PZT(70/30)



(c) PZT(80/20)

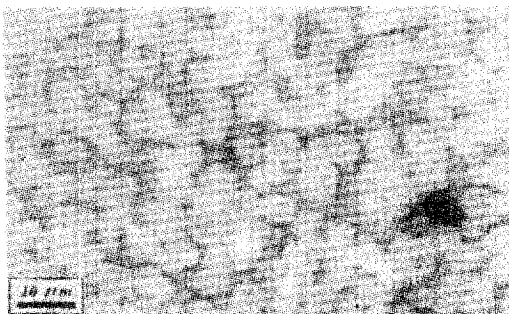


(d) PbZrO₃

그림 3.11. PZT 박막 표면의 Zr 몰비에 따른 광학 현미경 관찰

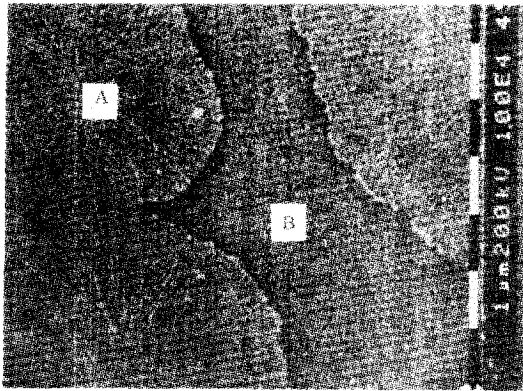
Fig. 3.11. Observation of surface morphology of PZT thin film by optical microscope with variation of Zr mol% of PZT.

- (a) PZT(60/40) (b) PZT(70/30)
(c) PZT(80/20) (d) PbZrO₃

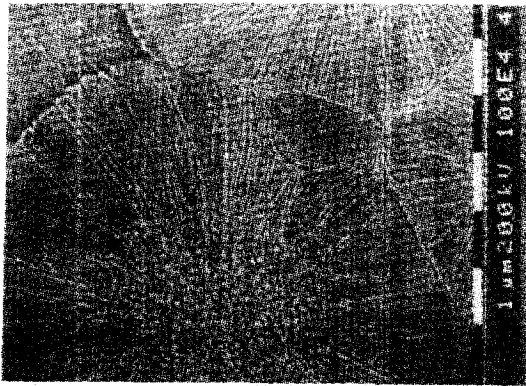


(a) PZT(60/40)

됨을 볼 수 있다. 이 원 모양의 상을 "rosette" 구조라 한다. 이 rosette 구조에 대해서는 보고된 논문이 있으나¹⁵⁾¹⁶⁾, 대체로 정확한 형성 원인에 대하여는 보고된 바가 없다. 그림 3.12는 PZT(60/40)과 PZT(80/20)의 전자 현미경 그림이다. 그림 3.12의 전자 현미경 사진에서도 알 수 있듯이, PZT



(a) PZT(60/40)

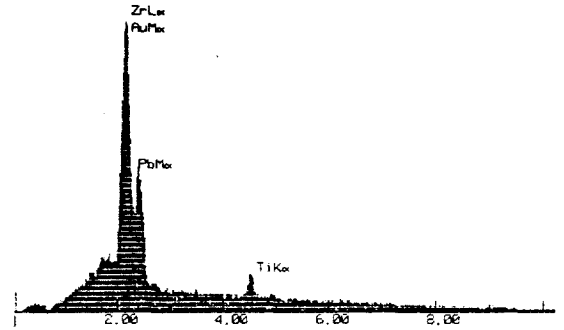


(b) PZT(80/20)

그림 3.12. PZT(60/40)과 PZT(80/20) 박막 표면의 전자 현미경 관찰

Fig. 3.12. Observation of surface morphology of PZT(60/40) and PZT(80/20) thin film.
(a) PZT(60/40) (b) PZT(80/20)

(80/20)이 PZT(60/40)에 비하여 rosette 상이 더 크게 나타난다. 그림 3.13은 rosette구조의 내부(A) 영역과 외부(B) 영역에 대한 EDAX 분석을 나타내었다. EDAX 실험을 할 때 금을 코팅하였기 때



(b) Outside of rosette

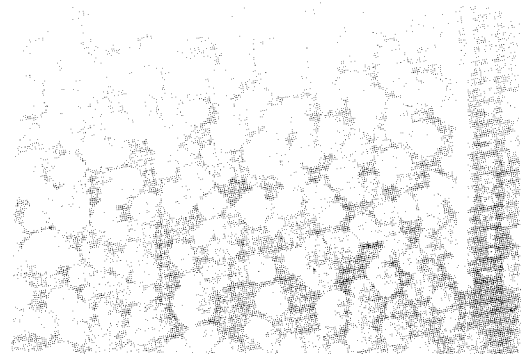
그림 3.13. PZT(65/35) 박막 rosette 구조의 내부와 외부의 EDAX 실험 결과

Fig. 3.13. EDAX result of inside and outside of rosette structure of PZT(65/35) thin film.

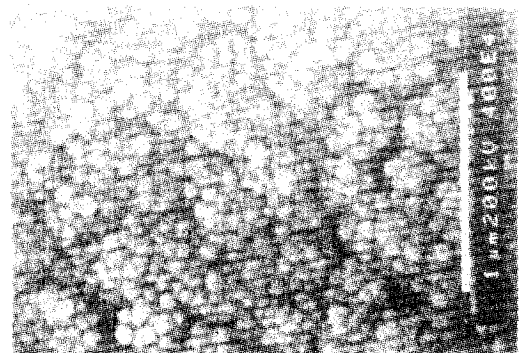
(a) Inside of rosette

(b) Outside of rosette

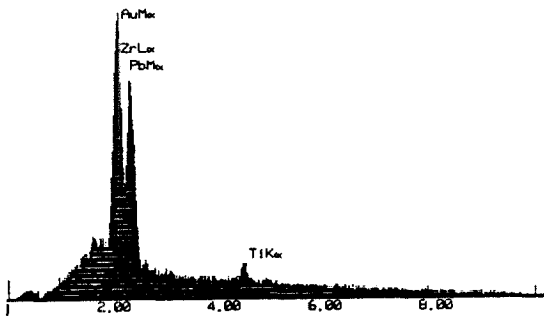
문에 Zr의 피크와 김치께 차이 Zr의 회전 정도가 매우 크게 나타난다고 있음을 볼 수 있다. 두 영역의 EDAX 분석 결과를 볼 때 Pb의 성분의 분포 차이가 뚜렷이 나타나고 있음을 볼 수 있다. Rosettes



(a) PZT(60/40)



(b) PZT(20/80)



(a) Inside of rosette

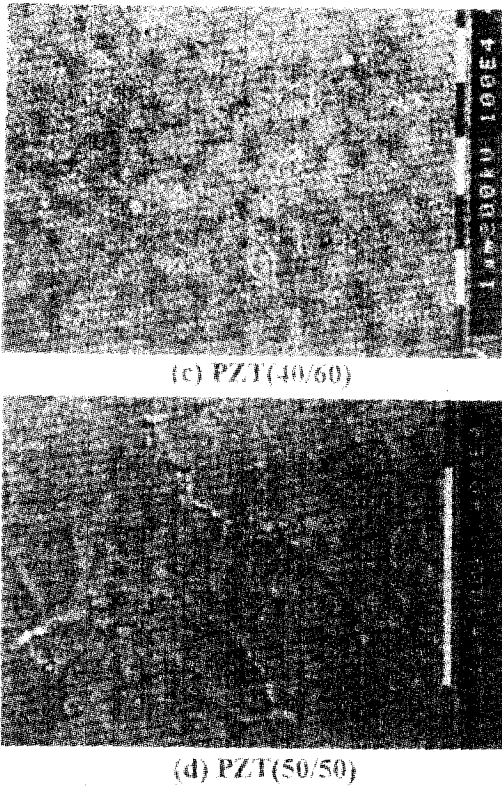


그림 3.14. PZT 박막의 Zr 몰%에 따른 전자 현미경에 의한 표면 관찰

Fig. 3.14. Observation of surface morphology of PZT thin film with Zr mol% by SEM. (a) $PbTiO_3$ (b) PZT(20/80) (c) PZT(40/60) (d) PZT(50/50)

의 내부가 외부 보다 Pb가 더 풍부한 상인 것을 확인할 수 있었다. 즉, rosette의 외부는 Pb가 부족한 이차상(pyrochlore phase)일 가능성이 높을 것으로 생각된다.

그림 3.14는 Zr의 몰비가 50% 이하인 경우 광학 현미경으로 미세 구조의 관찰이 어려워 전자 현미경으로 시편의 미세 구조를 관찰한 결과를 나타내었다. $PbTiO_3$ 의 경우 이미 보고된 바와 같이¹⁷⁾ 매우 작기는 하지만 그레인의 형성이 뚜렷이 나타나고 있다. 그러나 PZT(20/80)의 경우 그레인이라고 하기엔 너무 작은 알갱이들이 포도송이처럼 균을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. PZT(40/60)에서는 그레인으로 보기에 매우 큰 구조들이 보이고 있으며, PZT(50/50)의 경우 rosette 형성의 초기 단계라고 보여지는 줄무늬 경계를 가지는 구조가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 결국, Zr의 몰비가 증가하면서 grain 구조에서 rosette

구조로 변화하는 것을 볼 수 있으며, 이 원인에 대해서는 좀더 자세히 연구할 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.4 박막의 강유전 특성

PZT 박막의 조성, 소성 온도, 시간, 승온 속도 등에 따른 유전 상수 값을 알아보기 위하여 먼저 정전 용량을 측정 하였다. 측정 장비는 HP사의 LCR meter(4263)를 사용하였으며 주파수 1kHz에서 측정하였다.

그림 3.15에 PZT 박막의 조성에 따른 유전 상수와 유전 손실값을 일반 소성법과 급속 열처리법으로 나누어 나타내었다. 일반 소성법의 경우 650°C에서 30분간 승온 속도 600°C/h로 소성 하였으며, 급속 열처리법의 경우 650°C에서 30초 소성하였다. Zr의 몰비가 50% 일 경우 일반 소성법과 급속 열처리법 모두의 경우 유전 상수가 가장 크게 나타나고 있으며 일반 소성법보다 급속 열처리법의 경우 유전 상수가 전반적으로 크게 나타나고 있다. 유전 손실값은 조성의 변화와 관계 없이 비슷한 값을 나타내고 있다. 그림 3.16에는 일반 소성법으로 승온 속도 600°C/h로 소성된 PZT(60/40) 박막의 소성 온도와 시간에 따른 유전 상수와 유전 손실의 측정값을 나타내었다.

이러 곡선을 측정하기 위한 측정회로는 그림 3.17에 나타낸 Sawyer-Tower 회로를 이용하였으며, 측정 주파수는 1kHz에서 측정하였다. 이때 사용된 sense 캐패시터는 강유전체 캐패시터의 유전율과 oscilloscope의 측정 범위에 따라 47nF을 주로 사용하였다. 실온에서 주파수 1kHz를 기본값으로 하였고

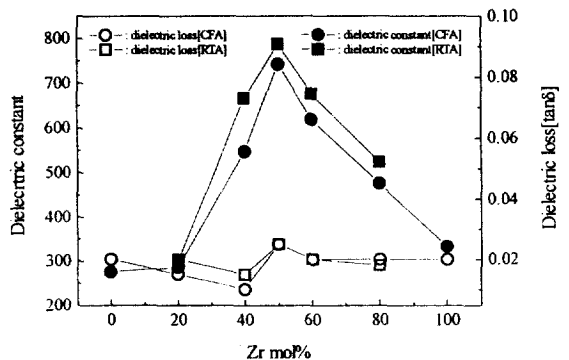
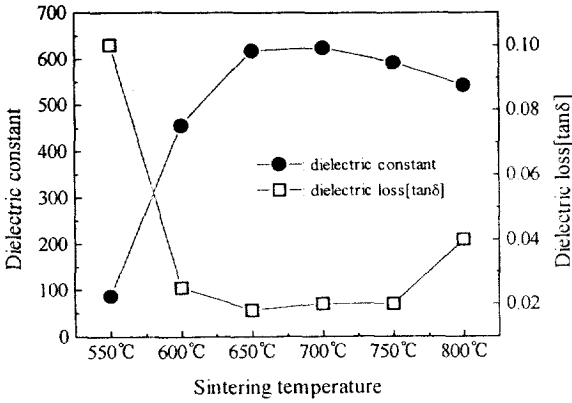
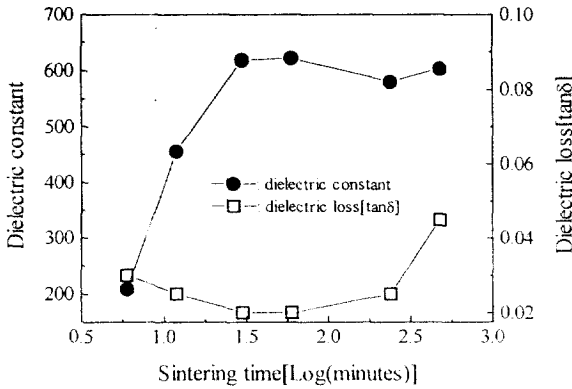


그림 3.15. 박막의 조성과 소성 방법에 따른 유전 상수 및 유전 손실

Fig. 3.15. Dielectric constant and loss of thin film with Zr mol% and sintering method.



(a) 소성 온도에 따른 유전 특성의 변화



(b) 소성 시간에 따른 유전 특성의 변화

그림 3.16. PZT(65/35) 박막의 소성 온도와 시간에 따른 유전 상수 및 유전 손실
(a) 소성 시간에 따른 유전 특성의 변화
(b) 소성 시간에 따른 유전 특성의 변화

Fig. 3.16. Dielectric constant and loss with sintering temperature and time for PZT(65/35) thin film.

인가 전압은 10V 내에서 측정하였다. 이때 사용된 function generator는 E.D. engineering사의 FG-1880모델을 이용하였으며, oscilloscope는 HP사의 54600A를 사용하였다. 그림 3.18은 박막의 제조 조건의 변화에 따른 이력 곡선의 특성을 나타낸 사진이다. 그림 3.18의 (a)는 PZT의 조성에 따른 이력 곡선의 모습을 계속 저장하면서 본 것이다. Zr의 분비가 증가하면서 잔류 분극(P_r)과 항전계(E_c)의 크기가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 그림 (b)는 PbZrO₃의 이력 곡선으로 반강유전체의 특성을 보이는 이중이력 곡선의 특성을 나타내고 있다. 그림 3.18의 (c)는 소성 온도의 변화에 따른 PZT(65/35)의 이력 곡선 특성이다. 소성 온도가

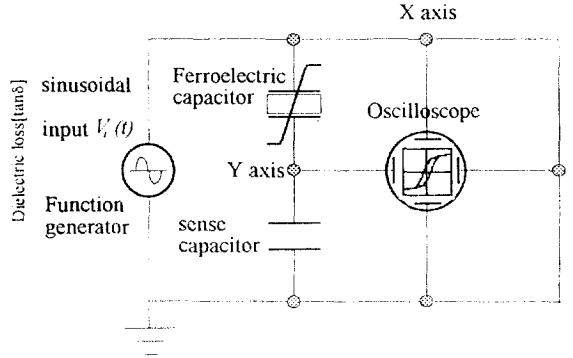
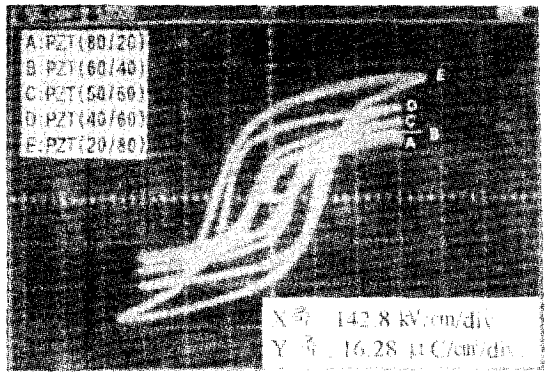


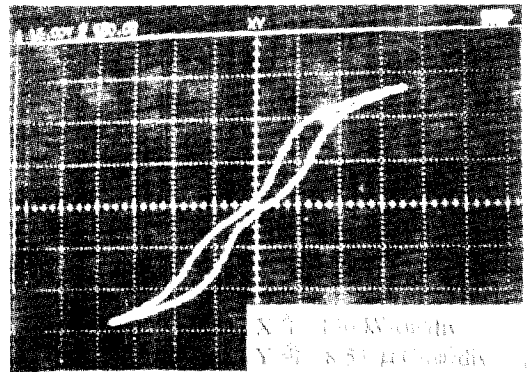
그림 3.17. 이력 곡선 측정 회로

Fig. 3.17. Hysteresis curve measurement circuit.

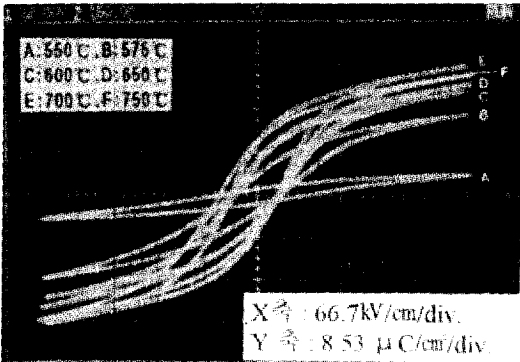
증가하면서 잔류 분극의 값이 증가하다가 소성 온도 750°C에서는 약간 감소하는 경향을 보인다. 이 결과는 그림 3.3의 결과처럼 이차상(pyrochlore phase)의 영향으로 생각된다. 그림 3.18의 (d)는 일반 소성법과 급속 열처리법으로 소성한 PZT(40/60) 박막의 이력 곡선 특성이다. 일반 소성법에 비하여 급속 열처리법으로 소성한 시편이 전반적으로 잔류 분극값이 더 크게 나타나고 있다. 이 결과 역시, 그림 3.2와 그림 3.3에서 비교 설명한



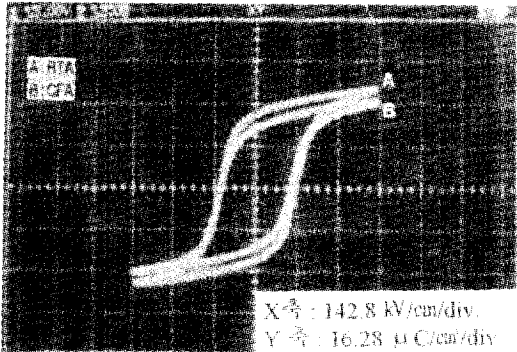
(a) PZT 조성별 이력 곡선



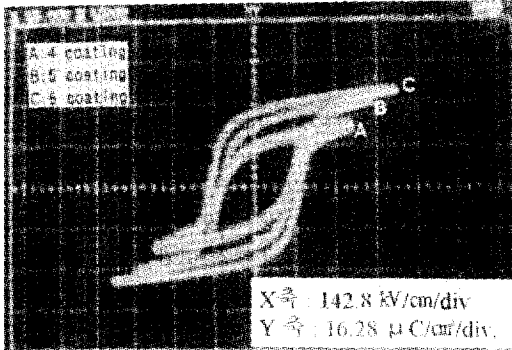
(b) PbZrO₃의 이중 이력 곡선



(b) PZT(65/35)의 소성 온도에 따른 이력 곡선



(c) PZT(40/60)의 보통소성법과 급속 열처리법에 의한 이력 곡선



(d) PZT(40/60)의 코팅 횟수에 따른 이력 곡선

그림 3.18. PZT 박막의 조성 및 제작 조건에 따른 이력 곡선 특성

Fig. 3.18. Hysteresis curve of PZT thin film versus Zr mol% and manufacturing condition.

것처럼 승온 속도가 느려서 발생한 이차상 (pyrochlore phase)의 영향으로 생각된다. 그림 3.18의 (e)는 두께 변화에 따른 PZT(40/60) 시편의

이력 곡선 특성이다. 두께의 감소에 따라 잔류 분극의 크기는 크게 감소하는 경향이고, 항전계 지점의 전압의 변화는 크게 나타나지 않고 있다. 결국, 두께 감소에 따라서 잔류 분극은 감소하고 항전계는 증가함을 나타낸다. 즉, 잔류 분극의 감소는 두께가 얇아 지면서 그림 3.7에서 처럼 페로브스카이트 상의 형성이 어려워져서 이력 특성이 저하되는 것으로 생각된다. 또한, 항전계의 증가는 전극과 PZT 박막 사이에 형성되는 계면 층에 인가되는 전계가 박막의 두께와 관계없이 일정하므로 나타나는 현상으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT 박막을 제조하여 Zr/Ti 몰비, 소성 온도 및 시간, 소성 방법, 승온 속도 등을 변화 시켜 가며 박막의 구조적 강유전 특성을 측정하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. Zr의 몰비가 증가하면서 그레인 구조에서 rosette 구조로 변화하는 것을 전자 현미경을 통하여 확인하였으며, rosette 구조의 내부가 외부보다 Pb가 풍부한 상임이 확인 되었다. 즉, rosette의 외부는 Pb의 부족으로 이차상(pyrochlore phase)의 형성이 가능하리라 생각된다.
2. Zr 몰비가 증가하면서 잔류 분극은 감소하였으며, 항전계도 감소하였으며, 유전율은 Zr/Ti 몰비가 50/50인 조성에서 786.8로 가장 크게 나타났다. 또한, PbZrO₃ 조성에서는 이중 이력 특성을 나타내었다.
3. 승온 속도를 증가시킨 결과, 소성 후 잔류 이차상(pyrochlore phase)이 감소하였으며, 또한 유전율 및 이력 특성도 우수한 것으로 나타났다.
4. 소성 온도와 시간을 변화 시킨 결과, 보통 소성법의 경우 적정 소성 온도는 650°C~700°C, 시간은 30분~1시간으로 나타났으며, 급속 열처리법의 경우 적정 소성 온도는 약 700°C, 시간은 20초~1분으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. T.W. Dekleva, et al, "Sol-Gel Processing of Lead Titanate in 2-Methoxyethanol : Investigations into the Nature of the Prehydrolyzed Solution," J.Ame.Ceram.Soc., Vol.71, No.5, pp.C280~C282, 1988.

2. Chhiu-tsu Lin, Li Li, J.S. Webb, R.A. Lipeles, and M.S. Leung, "An aqueous, low temperature process for synthesizing PZT (53,47) thin films," *Integrated Ferroelectrics*, Vol.3, pp.333, 1993.
3. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectrics Thin Films," *Ceramic Bulletin*, Vol.71, No.1, pp.85~95, 1992
4. D.J. Linchtenwalner, R. Dat, O. Auciello, A.I. Kingon, "Effect of electrodes on the ferroelectric properties of pulsed laser ablation deposited $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin film capacitors," *Ferroelectrics*, Vol.152, No.1 4, pp. 97-102, 1994.
5. R. Dat, J.K. Lee, O. Auciello, A.I. Kingon, "Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered $Pt/SrBi_2Ta_2O_9$ ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue," *Applied Physics Letter*, Vol. 67, No.4, pp.572-574, 1995
6. D.E. Lumac, T.G. Cooney, L.F. Francis, W.P. Robbins, "Theoretical examination of MEMS microactuator responses with an emphasis on materials and fabrication," *Materials for smart systems Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.360, pp. 407-412, 1995.
7. Ryoichi Takayama, et al, "Pyroelectric Properties and Application to Infrared Sensors of $PbTiO_3$, $PbLaTiO_3$ and $PbZrTiO_3$ Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, Vol.118, pp.325~342, 1991.
8. J.M. Benedetto, et al, "Fast decay Component of the Remanent Polarization In Thin Film PZT Capacitors," *Integrated Ferroelectrics*, Vol.1, pp.195~204, 1992.
9. K. Sreenivas, et al, "Bulk and Surface Acoustic Wave Transduction in Sputtered Lead Zirconate Titanate Thin Films," *IEEE Ultrasonic Symposium*, pp.291~295, 1988.
10. Tadashi Shiosaki, "Growth and Application of Piezoelectric and Ferroelectric Thin Films," *IEEE Ultrasonic Symposium*, pp.537~546, 1990
11. C.J. Rinker, G.W. Cherrer, *SOL-GEL SCIENCE*, 1988.
12. B. Jaffe, et al, : *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, Chap.10, 1971
13. B.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and O.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, 1978.
14. H.M. Duicker, et al, "Fatigue and Switching in ferroelectric memories : Theory and experiment," *J.Appl.Phys.*, Vol.38, No.11, pp. 5738~5790, 1990.
15. D.J. Johnson, "Measuring Fatigue in PZT Thin Films," *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol. 200, pp.289~298, 1990.
16. Dae Sung Yoon, et al, "Effect of heating schedule and atmosphere on the phase formation of PLZT thin films prepared using sol-gel process," *Integrated Ferroelectrics*, Vol.4, pp.93~101, 1994.
17. 김준환, 백동수, 박창엽, "Sol-Gel법으로 제조한 $PbTiO_3$ 강유전 박막의 구조적, 유전적 특성," *한국요업학회 논문지*, 30권 9호, 1993.