

졸겔법으로 제조된 SBN박막의 특성연구

Characteristics of SBN Thin Films Prepared by Sol-Gel Process

이동근, 김태중, 이해욱*, 이희영, 김정주**, 조상희**

Dong Gun Lee, Joong Tae Kim Hae Wook Lee*, Hee Young Lee, Jeong-Joo Kim**, and Sang-Hee Cho**

Department of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

*School of Advanced Materials Engineering, Kaya University, Koryong, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Abstract

Strontium barium niobate, ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$), thin films of various composition were prepared by the sol-gel method. Solution derived from acetate powders and niobium ethoxide in a mixture of acetic acid, ethylene glycol and 2-methoxyethanol was spin-coated onto bare silicon, Pt-coated silicon and fused silica substrates. Processing parameters were optimized to develop stable solutions which yielded films with relatively low crystallization temperatures. It was determined that ethylene glycol was a necessary component of the solution to increase stability against precipitation and to decrease the crystallization temperature of the films as confirmed by XRD and FT-IR analyses.

Key Words : SBN, Thin film, Sol-Gel, Spin coating

1. 서론

강유전체물질인 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) (이하 SBN) 은 tetragonal 형 tungsten bronze(이하 TTB) 형 구조를 가지고 있으며 아울러 다양한 소자로 사용이 가능하다. 이러한 강유전체 박막은 압전성을 이용한 micro-sensor, micro-actuator 등의 MEMS 소자, 초전특성을 이용한 적외선 센서, 광학특성을 이용한 광스위치, 공간광변조기 등 그 응용분야에 있어 전자산업에 미치는 파급효과가 대단히 크다.^{(주1),(주2)}

SBN 단결정의 특성이 품질 면에서는 우수하지만, 값이 비싸고 제조상의 어려움 때문에 응용에는 한계가 있다. 그러나 다결정체 SBN 세라믹스는 값이 싸고 제조하기 쉬우며 다양한 크기 및 형태로 쉽게 제조할 수 있기 때문에 입계 및 기공의 존재로 말미암아 비록 물성에 불리한 측면이 있다 하더라도 실제 응용의 가능성은 크다고 생각된다.

SBN 세라믹스는 약 1400°C에서 고용체반응이 일어나며 일반적인 열처리법과 불밀작업이 필요하다. Nagata et.al.에 의하면 hot press를 이용하여 광학적 성질이 우수한 SBN 세라믹스의 제조가 가능하며 단결정의 SBN 제조는 Czochralski method을 이용한다고 알려져 있다.^{(주3),(주4)}

최근, 집적소자의 발전에 따라 박막의 제조방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. C-축 배향된

* 영남대학교 재료금속공학부
(경북 경산시 대동 영남대학교,
Fax: 053-811-0970
E-mail : m0046052@chunma.yu.ac.kr)

tungsten bronze형 SBN thin film은 pyroelectric, photorefractive 그리고 electro-optic application에 이용이 가능하다^{(주3),(주4)} Neur gaonkar- 등에 의하면^(주3) epitaxial SBN thin film 박막의 제조를 액상 상태의 epitaxy인 vana dium containing oxide flux 와 grain-oriented 된 SBN 박막을 silicon 기판에 RF 스퍼터링으로 구현하였다. 최근 SBN 박막은 여러 가지의 sol-gel 방법을 이용하여 준비되어지고 있다. 그리고 pulsed laser deposition 법과 MOCVD법이 있다.^(주4) 최근 광집적 회로에 관한 연구에서 강유전 단결정 박막들이 능동적이고 낮은 광손실 값을 요구하고 있으며, 광 집적 소자인 광스위치, 광변조기, 광주파수 변환기 등에서 이들 강유전체는 많은 부분에서 응용가능성을 보여주고 있다.

TTB는 산소팔면체를 기본단위로 해서 이것이 다양한 형태로 결합한다. 그림 1에서 보면 두 개의 A1, 네 개의 A2, 네 개의 C, 두 개의 B1, 여덟 개의 B2 site 그리고 30개의 산소로 이루어져 있으며 그 식은 $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ 으로 나타낼 수 있다. A1, A2, C, B1, B2 site 는 서로 다른 양이온으로 부분적으로 또는 완전히 채워질 수 있다. Niobate 나 tantalate 의 경우 B1 과 B2 site는 Nb^{5+} 나 Ta^{5+} 을 채워지고, A1, A2, C site 들은 알칼리토금속 이나 알칼리 금속이온으로 채워진다. 또한, A1, A2, C site가 양이온으로 채워지는 양에 따라 $Ba_5xSr_{5(1-x)}Nb_{10}O_{30}$ (SBN)이나 $Pb_xBa_{(1-x)}Nb_{10}O_{30}$ (PBN)와 같이 6개의 A site 중 5개만 채워져 있는 것과 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 모든 A1 site와 A2 site는 채워져 있지만 C site는 채워져 있지 않은 것, 마지막으로 $K_6Li_{14}Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 A1, A2, C site가 모두 채워져 있는 것으로 구분할 수 있다.^{(주5),(주6)}

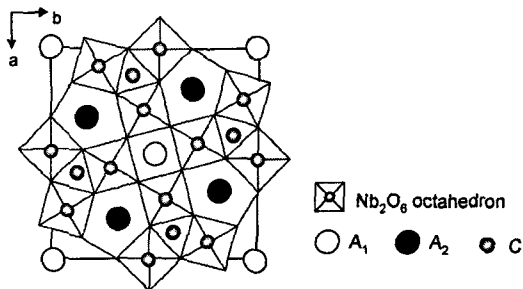


그림 1. TTB 결정구조

Fig 1. Atomic arrangement in a unit cell of a tungsten-bronze type structure projected along the c-axis. (by P. B. Jamieson et al)

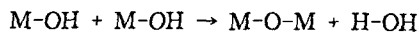
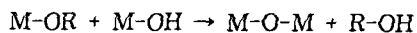
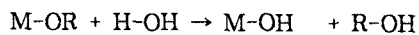
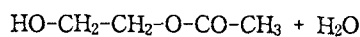
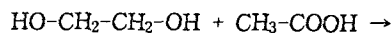
전형적인 sol-gel 법은 용매로서 2-methoxyeth

anol을 사용하며 금속알콕사이드의 반응성을 줄이기 위해 착화제(chelation agent)를 사용하기도 하며 MOD법의 경우 분자량이 큰 화합물을 사용하여 화학반응이 일어나지 않게 한다. CSD(Chemical solution decomposition)법은 전구체용액을 기판 위에 doping이나 spinning을 통해 코팅하므로 장치가 간단하며 저온합성 및 조성조절이 용이한 장점을 가지고 있다. 한편, 단점으로는 비교적 값이 비싼 금속 유기물을 사용하며, 원하는 두께의 박막을 얻기 위해 여러 차례 코팅 및 baking을 반복해야 한다. 졸겔법의 경우 MOD법에서 분자량이 큰 화합물을 사용하여 열처리시 발생하는 균열문제가 조금 적은 편이며^{(주7),(주8),(주9)} 또한 화학반응이 일어나지 않는 MOD법과 달리 molecule 사이에 chain이 형성되어 낮은 온도에서도 결정화를 이룰 수 있다는 장점이 있다.

2. 실험방법 및 측정

2.1 코팅용 SBN 용액의 합성 및 박막의 제조

그림 2에 SBN sol-gel 용액의 제조를 위한 공정 흐름도를 나타내었다. strontium과 barium의 출발물질로 각각 strontium acetate($Sr(C_2H_3OO)_2$)와 barium acetate($Ba(C_2H_3OO)_2$)를 사용하였고, niobium의 출발물질로 Niobium ethoxide ($Nb(OC_2H_5)_5$)를 사용하였다. 용매로는 acetic acid(이하 AcOH)와 2-methoxyethanol(이하 2me)을 사용하였고 AcOH 와 ethylene glycol (이하 EG)의 에스테르화반응 과 sol-gel의 가수분해 반응 및 축중합 반응은 아래와 같이 일어난다



이렇게 만든 SBN sol-gel 용액은 코팅에 적합한

성질을 지녔으며 최종 농도는 0.2M 로 조정하였다.

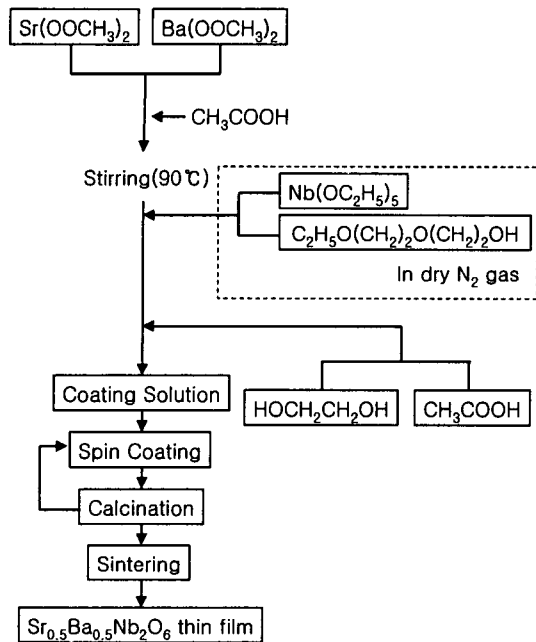


그림2. SBN sol-gel 용액을 제조하기 위한 실험 절차

Fig.2. Experimental procedure for preparation of SBN sol-gel solutions

(¹⁰) Ethylene glycol을 첨가하는 과정은 AcOH : EG ratios 각각 20:5, 20:10, 20:0로 첨가하며 제조된 SBN(x=0.5) 박막용 전구체용액을 도포하기 위해 본 연구에서는 spin-coating 법을 사용하였다. 이 방법은 spinner(SCS Corp. Model, USA)를 사용하므로 장치가 간단하고, 진공 공정이 없으며 작업이 간단하다. 이 방법의 단점으로는 step coverage가 나쁘고, 고속회전에 의하여 막을 도포하므로, 중심과 가장자리의 막질이 다른 점(edge effect)등을 들 수 있다. 코팅전 세척공정을 거친 뒤 기름, 먼지, 물기 등이 제거된 깨끗한 기판인 Si 기판 위에 spin coater를 이용해 0-3000rpm 까지 10초, 3000rpm에서 30초간 다층코팅을 하여 약 5000Å 정도의 두께를 갖는 SBN 박막을 제조하였다.

2.2 박막의 미세구조 분석

여러 온도에 따른 SBN50박막을 제조한 후 각 온도에 따른 시편의 미세구조를 비교하여 보았으며 결정화 온도가 시작되는 부분과 비결정화온도 부분의 미세구조를 비교하여 보았다.

박막은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 계면구조 및 박막의 두께를 관찰하였다.

2.3 박막의 결정화 및 결정성장 분석

다층코팅을 위한 중간열처리 온도는 SBN50의 졸을 TG/DTA (Setaram TGDTA92)분석을 토대로 결정하였으며, Si(100) 기판 위에 다층코팅된 SBN50 박막을 이용하여 FT-IR 분석(Bio-Rad Laboratories, FTS 3000MX) 결과와 XRD(Rigaku RINT2000)를 사용하여 단일상 SBN50을 관찰하여 서로간의 상호관계와 결정화 및 결정성장에 필요한 적당한 온도와 시간을 결정하였다.

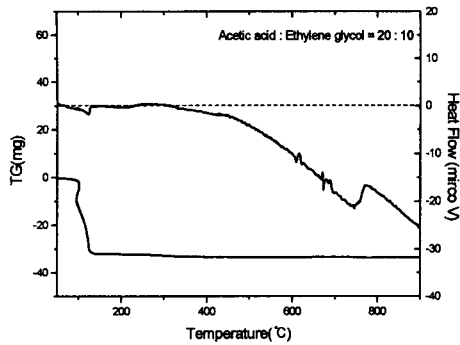
3. 결과 및 고찰

3.1 졸 및 박막의 특성

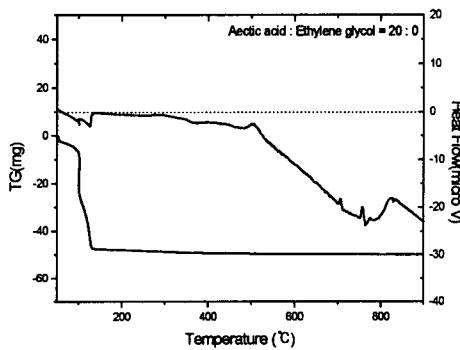
본 실험에서는 SBN(x=0.5)의 가수분해에 대한 안정성을 높이기 위해서 착화제(chelating agent)로 EG를 사용하여 졸을 제조하였다. 착화제는 첨가되는 절대량에 의해 졸의 점도, oligomer의 구조, 박막의 열처리시 유기물의 탈리 및 결정화거동에 영향을 미친다. AcOH 20몰에 대해 EG의 몰비를 10, 5, 0 몰로 변화시키면서 합성한 졸의 안정성을 가수분해 단계에서 침전의 유무를 확인하여 나타내었다. EG를 사용한 모든 조성에서 안정된 polymeric SBN50졸을 합성할 수 있었다. AcOH : EG 비가 각각 20:5, 20:10, 20:0 인 각각의 용액을 Si(100) 기판 위에 수회 코팅을 한다음 원하는 두께의 박막을 얻은 뒤 700, 800, 900°C에서 열처리를 하였다.

3.2 박막의 열적 거동

박막의 열적거동을 직접 분석하는 것은 매우 어렵기 때문에 졸을 이용하여 간접적으로 유추하는 방법을 이용하였다 그림3은 본 실험에서 합성한 졸의 시차열분석과 열중량분석 결과를 나타내었다. 100°C 부근에서의 급격한 중량감소는 졸에서 겔로 바뀌는 것을 나타내며 겔분말 상태에서 900°C까지의 큰 중량감소는 나타나지 않았다. AcOH : EG의 비가 20:10 인 졸의 경우 600°C 부근에서 발열피크를 찾아볼 수 있으며 AcOH : EG의 비가 20:0 인 졸의 경우 700°C 부근에서 발열피크를 찾아볼 수 있었다.



(a) Acetic acid : Ethylene glycol = 20:10



(b) Acetic acid : Ethylene glycol = 20:5

그림 3. Acetic acid : Ethylene glycol 의 비에 따른 TG/DTA 곡선

Fig 3. The TG/DTA Curves of SBN50 gel using (a) Acetic acid : Ethylene glycol = 20:10 and (b) Acetic acid : Ethylene glycol = 20:0

3.3 박막의 FT-IR 분석과 X선회절분석

그림 4는 AcOH : EG의 비가 각각 20:5, 20:10, 20:0 인 졸을 Si(100) 기판에 수회 코팅을 한후 350 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C에서 열처리후의 FT-IR 스펙트럼이다.

건조후 박막구조내에 유기물이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 열처리 온도가 증가할수록 유기물에 관련된 피크가 약해지며, 700 °C에서는 유기물이 완전히 제거된 것으로 판단된다.

Ethylene glycol을 사용하여 제조한 졸을 이용하여 박막을 만들어 700 °C 이상에서는 M-O-M 결합에 해당하는 450-500 cm^{-1} 부근의 흡수피크를 확인할 수

있었으며 1220-1190 및 1090-1020 cm^{-1} 부근의 M-O-M 신축진동 역시 관찰할 수 있었다.

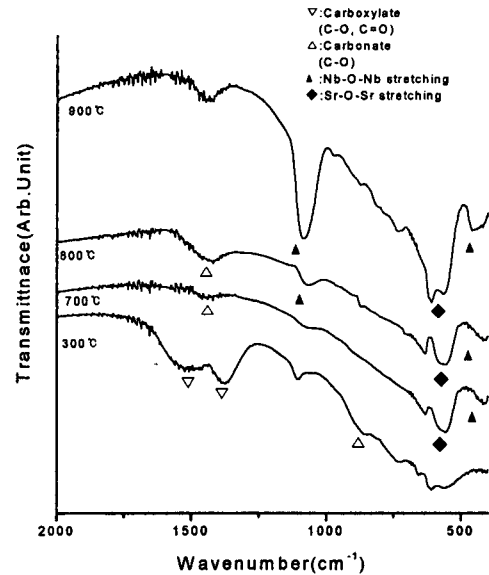


그림 4. 열처리 온도에 따른 SBN50 박막의 FT-IR spectra

Fig.4. Heat-treatment temperature dependence of FT-IR spectra for SBN50(Acetic acid : Ethylene glycol = 20:10) thin films

그림 5는 700 °C, 800 °C, 900 °C에서 열처리한 박막의 FT-IR분석후 결정화 및 결정성장을 비교하기 위한 XRD 결과이다. AcOH : EG가 20:10 인 경우 결정화 상태가 좋은 것으로 나타나고 있으며 아울러 박막의 미세구조 분석시에도 결정화 상태와 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 보인다. EG를 포함하고 있는 AcOH 에 acetate를 녹였을 때 침전이 일어나지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 EG를 포함하지 않은 AcOH에 acetate를 녹였을 때 결정화도가 상당히 다르다는 것을 알 수 있었다.

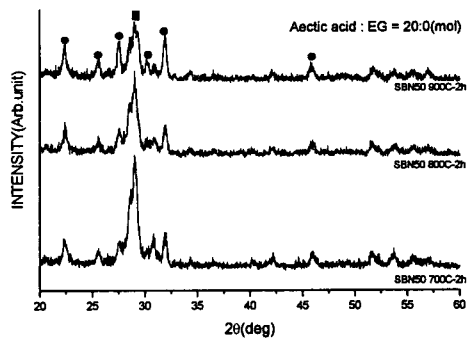
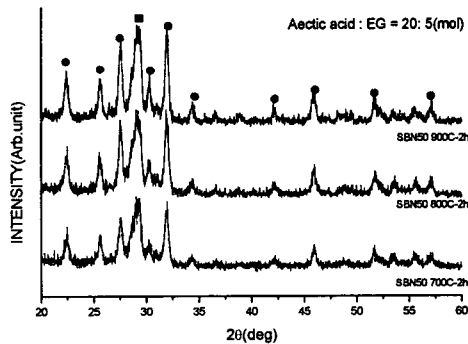
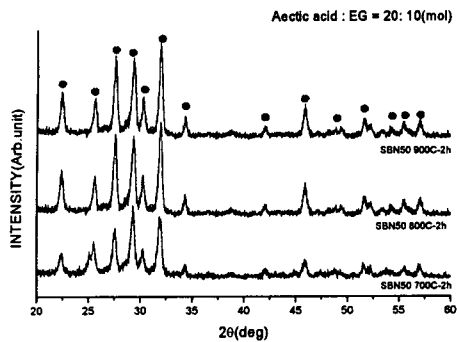


그림 5. SBN 박막의 열처리 온도 및 Acetic acid : Ethylene glycol 의 비에 따른 결정화 거동
 Fig. 5. XRD patterns of SBN(x=0.5) films heated to various temperatures, made from solution with acetic acid : ethylene glycol ratio of (a) 20:10, (b) 20:5 and 20:0.

3.3 SBN50 박막의 미세구조

그림 6은 Si(100) 기판에 AcOH : EG = 20:10 인 졸을 코팅한 SBN50(x=0.5) 박막을 900°C에서 2시간

열처리 한 시편의 단면 SEM 사진이다. 수회 코팅을 통하여 두께 0.6μm 의 균질한 박막을 얻을 수 있었음을 볼 수 있다.

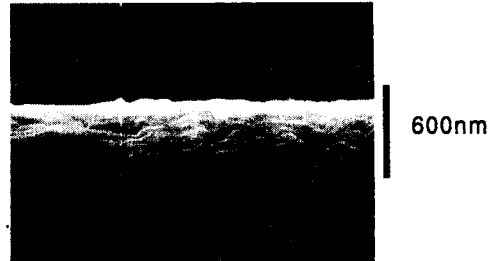


Fig 6. SEM micrographs of SBN50 thin films heat treatment at 900°C on Si(100) wafer

그림 6. Si(100) 기판을 사용하고 900°C에서 열처리 한 SBN박막 단면의 SEM 사진

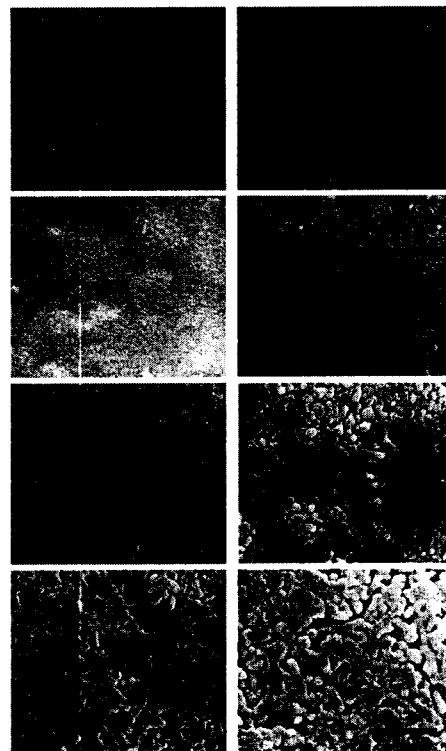


그림 7. Si(100) 기판을 사용하고 650-900°C에서 열처리 한 SBN50 박막의 표면의 SEM사진

Fig 7. SEM micrographs of SBN50 thin films heat treated at 650-900°C on Si(100) wafer

(a)-(d) AcOH:EG=20:10 650, 700, 800, 900°C
 (e)-(h) AcOH:EG=20:0 650, 700, 800, 900°C

그림 7은 Si(100) 기판에 코팅한 SBN50(x=0.5) 박막을 650-900℃에서 열처리한 시편의 표면 SEM 사진이다. 그림에서 800℃에서 본격적인 성장이 이루어져 결정립이 치밀하고 미세하게 성장되었으나 900℃에서는 800℃의 경우보다 결정립이 커지는 결정립 성장이 일어남을 볼 수 있다.

4. 결론

졸겔법으로 SBN50 박막을 제조하여 어닐링 온도와 AcOH : EG의 비에 따른 졸과 박막의 특성 등을 조사하였는데, 그 결과는 다음과 같이 요약된다.

1. Sol-Gel법으로 제조된 단일상의 SBN50(x=0.5) 박막을 제조할 수 있었는데, AcOH : EG의 비에 따라 결정화 상태가 서로 다르게 나타났고, 단일상이 얻어지는 어닐링 온도도 서로 달랐다.
2. 박막의 경우 FT-IR 분석을 통해 금속알콕사이드가 EG의 영향에 의한 M-O-M의 결합을 700℃에서 일어나고 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 아울러 900℃에서 많은 M-O-M의 결합이 나타나고 있다는 것을 알 수 있었다.
3. XRD 분석을 통해서 동일한 열처리 시간 및 열처리 온도에 대해 AcOH : EG의 비에 따라서 pyrochlore상을 관찰할 수 있으며 AcOH : EG의 비가 증가함에 따라 단일상 SBN을 얻을 수 있었다.
4. 박막표면의 SEM 관찰 결과 650℃, 700℃, 800℃, 900℃에서 2시간 열처리한 경우 800℃ 이상에서 부분적인 결정립성장을 확인할 수 있었다.
5. AcOH에 대한 EG의 비가 20:5 그리고 20:0에 대한 시차열분석과 열중량분석을 살펴본 결과 EG의 첨가에 따라서 발열반응과 흡열반응피크의 변화가 생기는 것을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

1. C.H.Luk, C.L. Mak, K.H. Wong, "Characterization of strontium barium niobate films prepared by sol-gel process using 2-methoxyethanol", *Thin Solid Films*, 298, 57-61 (1997).
2. Keishi Nishio, Nobuhiro Seki, Jirawat Thongrueng, Yuichi Watanabe And Toshio Tsuchiya, "Preparation and Properties of Highly Oriented Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ Thin Films by a Sol-Gel

Process" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 16, 37-45 (1999).

3. Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, Ko-ji Ogiso, Akihiro Kawase, and Shin-ichi Hirano, "Synthesis of Strontium Barium Niobate Thin Films through Metal Alkoxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(9) 2283-88 (1996).
4. X L Guo, Z G Liu, X Y Chen, S N Zhu, S B Xiong, W S Hu and C Y Lin, "Plused laser deposition of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆/MgO bilayered films on Si wafer in waveguide form", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 29, 1632-1635 (1996).
5. P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein, "Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium strontium niobate Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb₂O_{5.78}", *J. Chem. Phys.* 48(1), 5048-5057 (1968).
6. M.P. Trubelja, E. Ryba, and D.K. Smith, A study of positional disorder in strontium barium niobate, *J. mater. Sci.* 31, 1435-1443 (1996).
7. B.A. Tuttle and R. W Schwartz "solution Deposition of Ferroelectric Thin Films" *MRS Bulletin*, June 1996, 49-54.
8. J. V. Mantess et al., "Metalorganic Deposition (MOD) : A Nonvacuum, Spin-on, Liquid-Based, Thin Film Method" *MRS Bulletin*, October 1989, 48-53.
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *sol-gel Science, The Physics and Chemistry of sol-gel Science*, Academic Press, New York, 1990 p.xi.
10. M. Tahan, Ahmad Safari, and Lisa C. Klein, "Preparation and Characterization of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin films by a Sol-Gel Technique" *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[6], 1593-98 (1996).