

Sol-Gel 법에 의한 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 제조 및 구조적 특성

論 文

44~7~13

Preparation and Structural Properties of the Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film by Sol-Gel Method.

李榮俊* · 鄭長鎬** · 李成甲*** · 李永熙§
(Young-Jun Lee · Jang-Ho Chung · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - In this study, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.65, 0.52, 0.35) thin films were fabricated by Sol-Gel method. A stock solution with excess Pb 10[mol%] of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ was made and spin-coated on the Pt/SiO₂/Si substrate at 4000[rpm] for 30[sec.]. Coated specimens were dried on the hot-plate at 400[°C] for 10[min.]. Sintering temperature and time were 500~800[°C] and 1~60[min.]. The coating process was repeated 6 times and the final thickness of the thin films were about 4800[Å]. To investigate crystallization condition, PZT thin films were analyzed with sintering temperature, time and composition by the XRD. The microstructure of thin films were investigated by SEM. The ferroelectric perovskite phases precipitated under the sintering of 700[°C] for 1 hours. In the PZT(52/48) composition, dielectric constant and dielectric loss were 2133, 2.2[%] at room temperature, respectively.

Key Words : Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramic Thin Films (Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹 박막), Sol-Gel Method (졸-겔법), Spin-coating Method (스핀-코팅법), Ferroelectric Perovskite Phases (강유전 페로브스카이트 상)

1. 서 론

최근 전자소자에 대한 경박단소화의 추세에 따라 세라믹 부품에 대해서도 박막화가 강하게 요구되고 있으며, 반도체 분야의 경우 회로의 집적도가 증가함에 따라 절연 및 유전 박막 기술분야에 PZT, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 고 유전재료의 박막화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 PZT계 세라믹스는 일반적인 유전성질 이외에 압전성, 초전성, 강유전성을 가지고 있어 박막화에 따른 압전 트랜스듀서, 광 셔터 및 각종 센서로의 응용이 기대되고 있는 재료이다.[1]

강유전체 박막은 bulk 형태에 비해 낮은 구동전압, 생산비의 절감, micro level 구조의 제조 및 저온 제조가 가능하여 응용 및 산업화를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 이러한 강유전체 박막의 제작에 대해 CVD법, Sputtering법, Sol-Gel법 등이 연구되고 있으며, 특히 Sol-Gel법은 물리적 증착법 보다 장치의존성이 적고, 우수한 조성제어, 넓은면적의 박막 제작이 용이하고, 비교적 간단한 공정등의 장점을 가지고 있다.[2]

1985년 Budd등[3]은 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 Sol-Gel법을 이용하여 PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PLZT박막을 제조하였으며, 1993년 S.Merklein등[4]은 Pb를 과잉으로 첨가하면 이차상의 형성을 억제시킬수 있다고 보고하였으며, N.Touge등[5]은 용액 안정화제로 acetylacetone을 첨가하여 페로브스카이

트 구조의 박막을 얻었다.

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 Zr/Ti비를 변화시켜 Pb가 10[mol.%] 과잉 첨가된 Pb(Zr,Ti)O₃의 stock solution을 제조하였으며, 제조한 용액을 Pt/SiO₂/Si기판위에 spin-coating 하여 박막을 제작하였다. 제작된 시편은 소성 온도, 시간 및 조성에 따라 XRD분석을 하였으며, 주사 전자 현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 상부 전극(Au)을 설치하여 PZT박막 캐패시터를 제작한 후, 유전특성을 측정하였다.

2. 실 험

2.1 박막의 제조

출발원료로 Lead-acetate trihydrate[Pb(CH₃COO)₂·3H₂O], Zirconium n-propoxide[Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄], Titanium-isopropoxide [Ti(OCH(CH₃)CH₃)₄]를 사용하였으며, 용매는 끓는점이 125[°C]인 2-methoxyethanol (2MOE) [CH₃OCH₂CH₂OH]를 사용하였다. 먼저 시료를 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃조성식 (x=0.65, 0.52, 0.35)에 따라 평량하였다. 이때 Pb를 10[mol.%] 과잉 첨가하였다.

Pb 아세테이트를 2-MOE가 들어있는 three-neck flask에 넣고 90[°C]에서 용해시킨다. 용액중에 들어있는 H₂O기를 제거하기 위해 115[°C]까지 가열한 후, Ti와 Zr이 섞여있는 용액과 혼합하여 세 성분이 반응하게 이 온도에서 1시간 유지시킨 후, 상온으로 냉각시킨다. 전 과정에서 용액은 자석교반기로 고르게 교반시키고, 대기중의 수분과 금속alkoxide가 반응하여 응고되는것을 막기 위해 N₂가스를 불어 넣어주었다. 이 용액을 수화시키기 위해 2[mol]의 증류수를 첨가하고 촉매로서 0.2[mol]의 HNO₃와 용액 안정제로 0.1[mol]의 acetylacetone을 첨가하였다. Coating solution의 최종농도는 0.3M(molar)로 조절하였

* 正 會 員 : 光云大 大 學 院 電 子 材 料 工 學 科 · 工 學 碩 士

** 正 會 員 : 光云大 大 學 院 電 子 材 料 工 學 科 · 博 士 課 程

*** 正 會 員 : 西 南 大 電 子 工 學 科 專 任 講 師 · 工 博

§ 正 會 員 : 光云大 電 子 材 料 工 學 科 教 授 · 工 博

接受日字 : 1995年 2月 5日

1次修正 : 1995年 5月 6日

으며, coating solution의 촉매첨가, 농도조절 및 수화 과정중에 생긴 alkoxide의 부분적 수화 반응에 의한 hydroxide 및 stock solution 제조중에 유입된 이물질등은 점적시 사용하는 주사기에 0.2[μm]의 syringe filter를 장착하여 제거하였다. 제조한 용액은 Pt/SiO₂/Si기판위에 PR코팅용 spinner로 4000[rpm]에서 30초간 도포하였다. 이 spin-coating 과정과 400[$^{\circ}\text{C}$] 건조과정을 6회 반복하여 PZT 박막을 형성하였으며, 500~800[$^{\circ}\text{C}$]에서 1~60분 소성하여 박막을 제작하였다. 형성된 박막은 직경 250[μm]의 마스크로 금(Au)전극을 진공증착하여 상부전극을 부착한 후, 유전특성을 측정하였다.

2.2 측정

PZT stock solution의 조성평가를 위해 분말로 만든 후, 소성 온도를 500~800[$^{\circ}\text{C}$]로 변화시키면서 X-선 회절분석(D/MA X-IIIc, Rigaku)을 수행하였다. 박막의 결정화 조건 및 결정상을 알아보기 위해 소성 온도 및 시간을 각각 500~800[$^{\circ}\text{C}$], 1~60분으로 변화시키면서 X-선 회절분석을 수행하였으며, 시편의 결정립의 크기, 이차상의 형성 및 기공의 분포등을 관찰하기 위해 주사전자 현미경(535M, Philips)으로 미세구조를 관찰하였다.

소성 온도에 따른 상온에서의 유전상수는 LCR-meter (AG-4311B, ANDO)를 이용하여 1[kHz]에서 박막의 정전용량을 측정 후, IRE규정[6]에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PZT stock solution의 조성평가를 위해 소성온도를 500~700[$^{\circ}\text{C}$]까지 변화시킨 PZT(52/48)분말의 X-선 회절모양

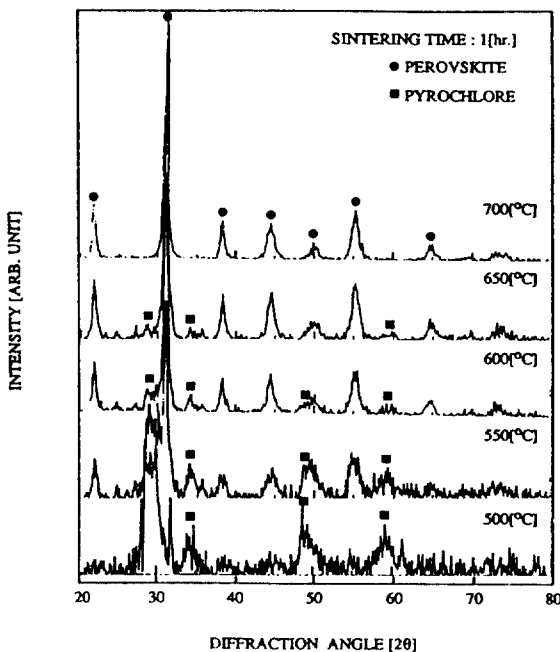


그림 1 소성 온도에 따른 PZT분말의 X-선 회절모양
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of PZT powder with sintering temperature.

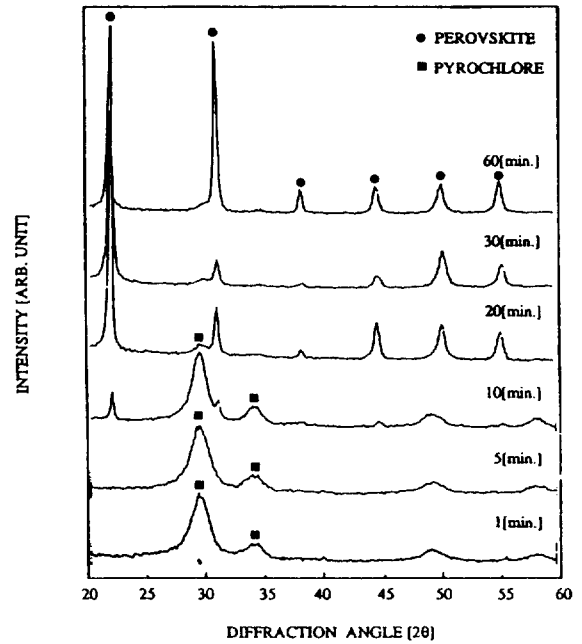


그림 2 소성 시간에 따른 PZT(52/48) 박막의 X-선 회절모양
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of PZT(52/48) thin film with sintering time.

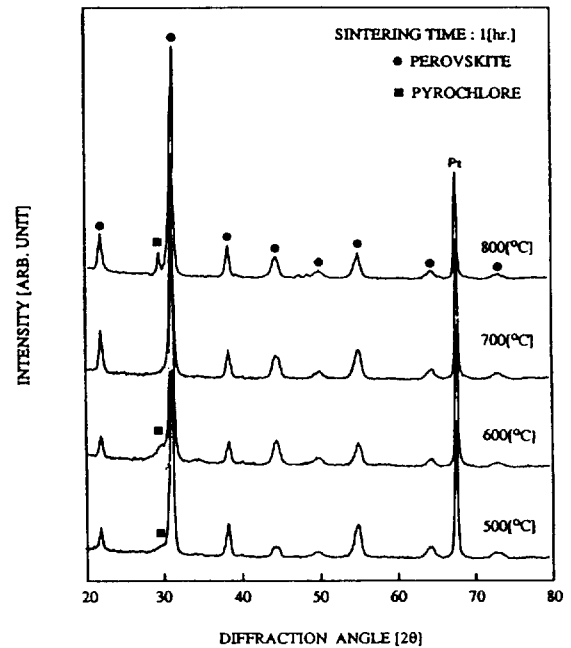


그림 3 소성 온도에 따른 PZT(65/35) 박막의 X-선 회절모양
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of PZT(65/35) thin film with sintering temperature.

이다. 500~600[$^{\circ}\text{C}$]에서 소성한 분말의 경우 비정질의 미반응 물질 및 pyrochlore의 피크만이 관찰되고 페로브스카이트상은 관찰되지 않았으나 600~700[$^{\circ}\text{C}$]에서 소성한 경우 점차적으로 페로브스카이트상이 주를 이루고 700[$^{\circ}\text{C}$] 소성한 경우는 완전한 페로브스카이트 결정구조를 나타냄을 알 수 있었으며, 회절

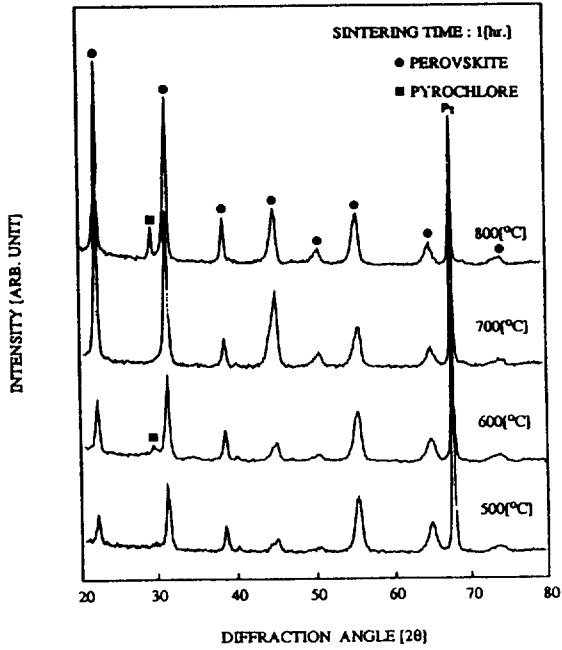


그림 4 소성 온도에 따른 PZT(52/48) 박막의 X-선 회절모양
 Fig. 4 X-ray diffraction pattern of PZT(52/48) thin film with sintering temperature.

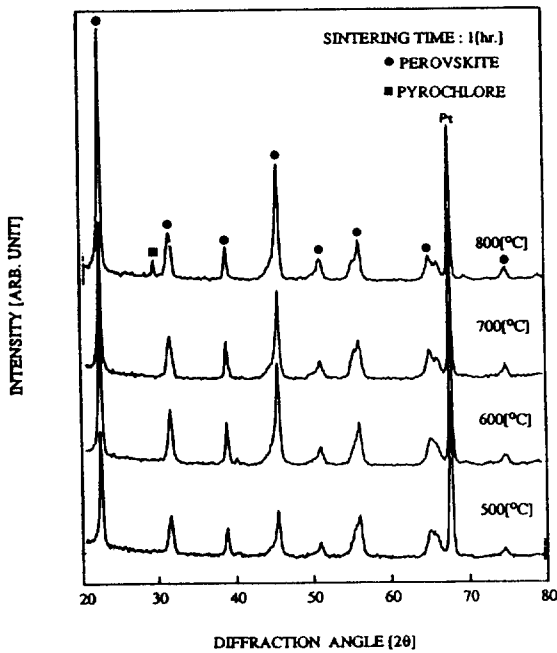


그림 5 소성 온도에 따른 PZT(35/65) 박막의 X-선 회절모양
 Fig. 5 X-ray diffraction pattern of PZT(35/65) thin film with sintering temperature.

각의 폭이 좁고 미반응 물질이 관찰되지 않은 것으로 보아 각 조성에 따라 단일상의 고용체가 형성되었음을 알 수 있었다.

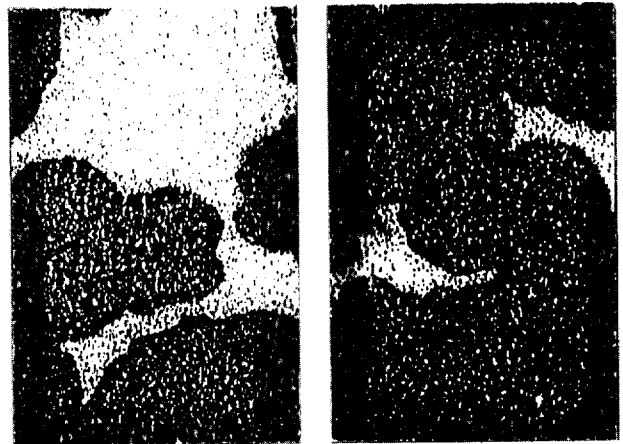
그림 2는 소성 온도를 700[°C]로 고정하고 시간을 1~60분 변화시킨 PZT(52/48) 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 1분에서 10분까지 소성한 경우에는 반응시간의 부족으로 페로브스카

이트 결정구조는 보이지 않았지만, 60분 소성한 시편에서는 회절각의 폭이 좁고 2차상 pyrochlore가 형성되지 않은 페로브스카이트 결정구조만 나타났다. 박막의 경우는 분말과는 달리 (100)면으로의 배향성을 나타내는데 이는 사용한 기판의 방향성과 막의 두께 때문이라 사료된다.[7]

그림 3, 4, 5는 소성 시간을 60분으로 고정하고 소성 온도를 500~800[°C]로 변화시킨 PZT(65/35), PZT(52/48), PZT(35/65) 박막의 X-선 회절실험 결과이다.

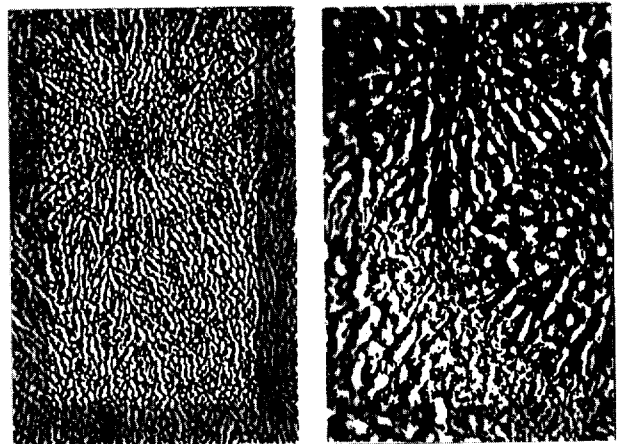
그림 3의 PZT(65/35)박막의 경우 500~700[°C]까지는 2차상 pyrochlore의 형성은 보이지 않고, 회절각의 폭이 좁아지므로 이 온도범위는 페로브스카이트 결정구조가 안정한 영역으로 생각된다. 800[°C]열처리의 경우 Pb휘발에 기인한 산소 결핍으로 pyrochlore상이 형성된 것으로 사료된다.

그림 4의 PZT(52/48)박막의 경우 PZT(65/35)박막의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으며, 600[°C]에서도 2차상 pyrochlore가 관찰되었다.



(a) 500[°C] 1[μm]

(b) 600[°C] 1[μm]



(c) 700[°C] 1[μm]

(d) 800[°C] 1[μm]

사진 1 소성 온도에 따른 PZT(65/35) 박막의 표면 사진 (소성시간 : 1시간)

Photo. 1 Photographs of the PZT(65/35) thin film with sintering temperature.(sintering time : 1[hr.])

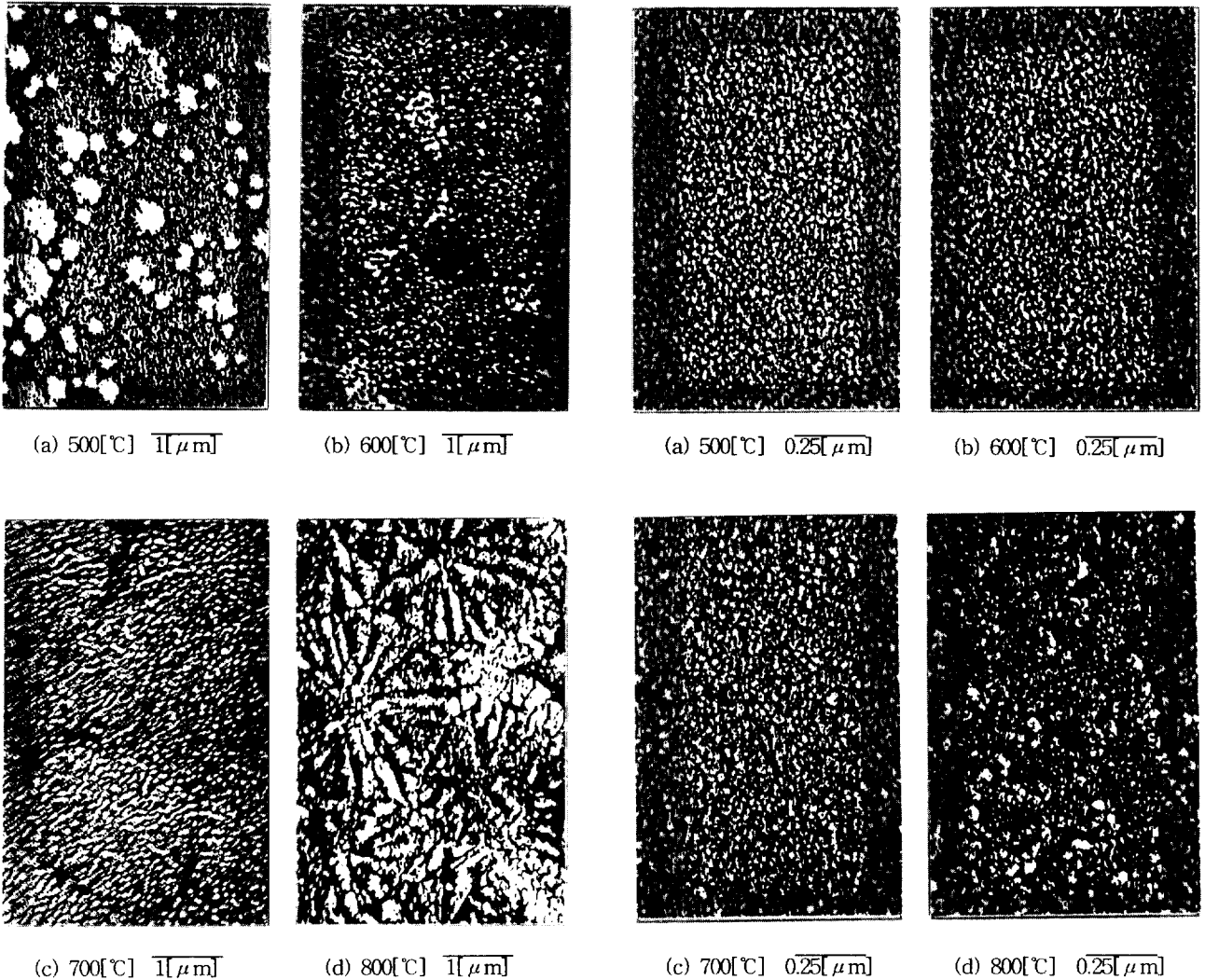


사진 2 소성 온도에 따른 PZT(52/48) 박막의 표면 사진 (소성시간 : 1시간)

Photo. 2 Photographs of the PZT(52/48)thin film with sintering temperature. (sintering time : 1[hr.])

그림 5의 PZT(35/65)박막의 경우 56° 와 65° 부근에서의 피크분리는 이조성이 정방정계상의 결정구조를 이루기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구에서 제조한 PZT박막은 각 조성에서 700[°C]에서 1시간 소성함으로써 페로브스카이트 구조를 형성 시킬 수 있었다. 이는 두께의 영향, 출발 물질의 균일성, 화학적 반응등에 기인하여 벌크 PZT에 비하여 결정화 온도가 크게 낮아진 것으로 생각된다.

사진 1, 2, 3은 500~800[°C]에서 1시간 소성한 박막의 SEM 사진이다. 사진 1의 PZT(65/35)박막의 경우 소성 온도가 증가함에 따라 검은 부분의 페로브스카이트상의 round sphere (rosettes)구조가 성장하고 흰부분의 이차상이 감소하는 경향을 나타내었으며, 700[°C]에서 소성한 박막의 경우 이차상이 없는 직경 3[μm]정도의 rosettes구조가 관찰되었다. 800[°C]에서 소성한 경우 과잉반응에 기인하여 막의 표면이 불균일해졌다. 사진

사진 3 소성 온도에 따른 PZT(35/65) 박막의 표면 사진 (소성시간 : 1시간)

Photo. 3 Photographs of the PZT(35/65)thin film with sintering temperature. (sintering time : 1[hr.])

2의 PZT(52/48)박막의 경우 소성온도가 증가함에 따라 PZT(65/35)박막의 경우 같은 경향을 나타내고 있으며, rosettes구조의 크기가 직경 2[μm]정도로 작아졌다. 사진 3의 PZT(35/65)박막의 경우 페로브스카이트상의 rosettes구조는 관찰되지 않았으며, 소성 온도가 증가함에 따라 수[nm]정도의 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

Myers등[8]의 보고에 의하면 PZT는 능면체정상에서 rosettes구조를 가지며, rosettes구조는 각각의 분역(domain)이 다른 결정 배열을 갖고 방사형으로 뻗어있는 구조를 갖는 다결정구조이고 이와 다른 이차상은 페로브스카이트상의 산소결핍에 의한 것이며, 또한 정방정계상에서는 그레인이 관찰되었다고 보고하였다. 본 연구에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

그림 6은 소성 온도에 따른 박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 진술한 박막의 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 최적의 박막 제조조건은 700[°C]에서 1시간 소성한 경우로 확인되었으

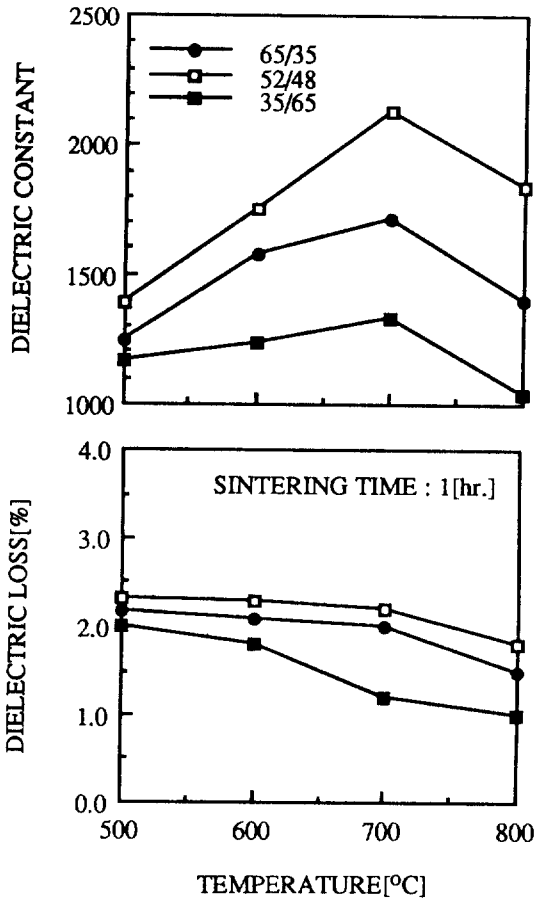


그림 6 조성 및 소성 온도에 따른 PZT 박막의 유전 특성
 Fig. 6 Dielectric properties with composition and sintering temperature in the PZT thin films.

며, PZT(52/48)의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ ($x=0.65, 0.52, 0.35$)박막을

Sol-Gel법으로 제조하여 제조조건에 따른 구조적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 4000[rpm]에서 30초간 6회 코팅한 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 박막의 두께는 4800[Å]정도였다.
- (2) $Pb(Zr,Ti)O_3$ 박막의 경우는 분말과는 달리 (100)면으로의 배향성을 나타내었다.
- (3) 700[°C], 1시간 소성한 경우 PZT(65/35), PZT(52/48)박막의 결정상은 round sphere(rosettes)구조의 페로브스카이트상으로 관찰되었으며, PZT(35/65)박막의 경우 수 [nm] 크기의 결정립이 확인되었다.
- (4) 700[°C]에서 1시간 소성한 PZT(52/48)박막의 경우 상온에서의 유전상수는 2133, 유전손실은 2.2[%]로 양호한 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe et al, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971
- [2] "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, 1970
- [3] K.D.Budd, S.U.Dye and D.A.Payne, "Sol-Gel Processing of $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT, PLZT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p 107, 1985
- [4] S.Merklein, "Crystallization Behavior and Electrical Properties of Wet Chemical Deposition Lead Zirconate Titanate Thin Films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.310, pp.263~268, 1993
- [5] N.Touge et al, "Preparation of $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Ferroelectric Thin Film by Sol-Gel Process" J. Am. Ceram. Soc., vol. 74(1), pp. 67~71, 1993
- [6] "IRE Standard and Piezoelectric Crystals", Proc. IEEE, Vol. 46, pp. 764~778, 1958
- [7] K. Aoki, Y.Fukupa, "Preparation of <100>-Oriented Lead Zirconate Titanate Films by Sol-Gel Technique", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 4147~4149, 1993
- [8] Sharon A. Myers, "Microstructural Characterization of Ferroelectric Thin Films for Non-Volatile Memory Applications", Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 200, pp. 83~89, 1990

저 자 소 개



이영준 (李榮俊)
 1968년 8월 10일생. 1989년 광운대 공대 전자재료공학과 입학. 1993년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1995년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 Applied Materials Korea 제작



정장호 (鄭長鎬)
 1962년 4월 10일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 광운대 대학원 전자재료공학과 박사과정

이성갑 (李成甲)
 전기학회 논문지 제44권 5호 참조

이영희 (李永熙)
 전기학회 논문지 제44권 5호 참조