

솔-겔법에 의해 제조된 PbTiO_3 박막의 결정구조 및 성분분포에 미치는 열처리의 영향

호기철, 김도현

한국과학기술원 화학공학과, 대전, 305-701

Effect of heat treatment on the crystal structure and element distribution of PbTiO_3 thin film prepared by sol-gel process

Ki Cherl Ho and Do Hyun Kim

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

요 약 솔-겔공정에 의하여 실리콘 웨이퍼 위에 형성한 PbTiO_3 박막의 결정 구조 및 성분 분포에 미치는 열처리 효과를 고찰하기 위하여 400°C 에서 750°C 까지의 온도 범위에서 열처리를 수행하여 440°C 에서 열처리한 박막에서도 perovskite 구조만을 갖는 박막이 형성됨을 새로이 발견하였다. 480°C 에서 550°C 까지 열처리한 박막은 소량의 pyrochlore 구조가 함께 형성되었으며 600°C 이상에서 열처리한 박막은 단지 perovskite 구조만을 가졌으나 납의 승화가 급격하게 증가하는 것이 관찰되었다.

Abstract Thin films of PbTiO_3 were deposited on bare silicon wafers by the sol-gel process. Heat treatment of films was executed at temperature range from 400°C to 750°C to investigate its effect on the crystal structure and element distribution of PbTiO_3 films. Only the perovskite structure was observed in the films annealed at 440°C but pyrochlore structure was partially found at temperature range from 480°C to 550°C . Thin films annealed at temperatures higher than 600°C showed only the perovskite structure again but also showed the increasing loss of lead.

1. 서 론

Lead titanate(PbTiO₃, PT)는 연구가 가장 많이 되어 있는 강유전체 물질의 하나로 큰 자발분극을 갖고 있으나 PZT등과 같은 다른 강유전체 물질과 비교해서는 작은 유전율을 갖고 있는 물질이다. 강유전체는 높은 유전율을 갖는 것 이외에 압전성, 열전성, 강유전성을 가지며 전기 광학효과, 비선형 광학효과, 음파 광학효과 등을 나타낸다. 강유전체는 자발분극을 이용하는 비휘발성 기억소자, 고유전율을 이용하는 capacitor에 사용되며 압전 공명기, 유전 완충층, 전기 광학 디스플레이, 열전 감지기, 통합 광학 스위치 등으로도 응용되고 있다[1]. PT는 열전성과 압전성을 이용하는 목적으로 주로 응용되는데 비휘발성 기억 소자, 광학 도파선, 광학 기억 소자, 공간 광 변조기, 다이오우드 레이저용 주파 증폭기, 표면 음파 기판으로도 많이 연구되고 있다[2]. 기존의 동적기억소자나 정적기억소자의 경우 중요한 단점중의 하나가 전원이 차단되었을 경우 모든 정보가 유실된다는 것인데 강유전체 박막의 capacitor를 사용할 경우 기존의 SiO₂ capacitor를 사용하는 표준 기억소자 정도의 처리속도를 보이면서도 큰 저장용량을 가지고 비휘발성이어서 전원이 차단되어도 정보가 유실되지 않는 장점을 갖고 있다[3].

본 연구에서는 솔-젤법으로 PbTiO₃ 박막을 제조하였는데 그 외의 방법으로는 스퍼터링법, MOCVD법이 있다. 솔-젤법은 비교적 새로운 제조 방법인데 조성의 조절이 쉽고 균일성이 좋으며 낮은 제조 비용으로 인하여 솔-젤법을 이용하여 많은 연구가 되고 있다.

Lead titanate는 일반적인 ABO₃의 perovsite 구조를 갖는 강유전체 결정으로 단위정에서 c 축방향으로 늘어나고 a 축방향으

로 수축한 정방정계의 구조를 갖는 물질이다. 또한 490°C에서 일차 상전이를 하는 물질로서 상온에서 c/a가 1.063인데 a = 3.904 Å, c = 4.150 Å 정도이며 490°C 이상에서는 c = a = 3.965 Å 인 입방정계의 구조이다[4].

솔-젤법으로 lead titanate 박막을 제조하기 위해서는 어닐링 공정을 반드시 하게 되는데 이때 어닐링하는 온도가 박막의 결정화에 커다란 영향을 주게 된다. 산화납과 타이타늄옥사이드(TiO₂)의 고상 반응법에 의해서 lead titanate 결정을 합성할 경우에 반응이 360°C에서 천천히 시작하여 375°C에서 종료된다는 보고[5]도 있지만 일반적으로 lead titanate의 형성반응은 500°C에서 시작하여 700°C 정도에서 끝이 난다[6].

본 연구에서는 솔-젤공정에 의하여 실리콘 웨이퍼 위에 형성한 PbTiO₃ 박막에 400°C에서 750°C까지의 온도 범위에서 열처리를 수행하여 결정 구조 및 성분 분포에 미치는 열처리 효과를 고찰하고자 하였다.

2. 막의 제조

솔-젤법에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조 방법은 Blum과 Gurkovich에 의해서 제시된 방법[7]을 기준으로 하였다. 삼목 플라스크안에서 lead acetate trihydrate(Junsei, EP), [Pb(CH₃COO)₂·3H₂O]와 40 ml의 용매 methoxyethanol (99.9 %, Tedia, RG), [CH₃OC₂H₄OH]을 혼합한 용액을 용매의 끓는 점인 125°C까지 증류하여 수분을 포함한 부산물들을 제거하였다. 이 용액을 70°C까지 냉각시킨 후 사용한 lead acetate trihydrate와 같은 몰 수의 titanium tetraisopropoxide(Aldrich, [Ti(OC₃H₇)₄])를 40 ml의 methoxyethanol과 함께 삼목 플라스크에 넣어 반응

을 시키면서 용액의 온도가 125°C 될 때까지 증류를 시키고 125°C에서 10시간 동안 환류를 하며 반응을 시킨다. 이와 같이 하여 만들어진 저장용액에 정량의 용매를 넣어 0.8 M의 저장용액을 만든다.

최종적으로 시편 위에 코팅할 용액을 제조하기 위하여 methoxyethanol과 H₂O/Ti = 1, HNO₃/H₂O = 0.08인 혼합물을 같은 양의 저장용액과 혼합하여 코팅 용액을 제조한다.

코팅은 표면의 먼지를 제거하기 위하여 20분간 초음파 세척을 한 청정실 내의 2 cm × 2 cm의 실리콘[100] 웨이퍼 시편 위에 3 ml 주사기와 0.2 μm 시린지 필터를 사용하여 스펀코터(Headway Research Co., EC101-R485) 위에서 1400 rpm의 속도로 60초동안 회전 코팅을 하였다. 코팅된 막을 390°C의 항온 핫플레이트 위에서 5분간 건조를 하여 대부분의 유기물을 열분해에 의하여 제거하였다. 여러번 코팅할 경우는 매번 건조를 한 후에 코팅을 하였다. 여러 회전속도에 대하여 1회 코팅한 막을 건조한 후 엘립소미터

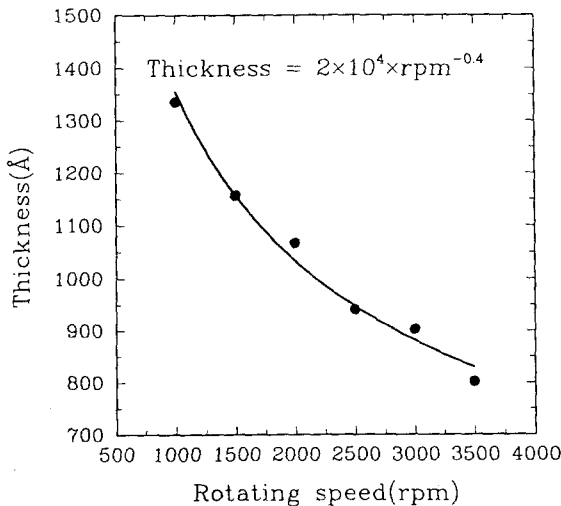


Fig. 1. Thickness of coated film as a function of spinning speed.

(ellipsometer)로 측정된 두께를 Fig. 1에 보였다. 이때 막의 두께는 스펀 코터의 회전수에 따라 500 ~ 3500 rpm 범위에서 다음과 같은 관계를 가진다.

$$t = 2 \times 10^4 \cdot (\text{rpm})^{-0.4}$$

이 관계식을 이용하여 원하는 두께의 막을 제조하였다.

막이 완전한 세라믹으로 전환되기 위하여는 고온에서 상당한 시간 동안 열처리를 해야 하므로 공기분위기의 관형 가열로 안에서 400 ~ 750°C의 온도범위를 사용하여 약 10 °C/min정도의 속도로 온도를 올리며 열처리하였다. Fig. 2는 공정의 흐름도를 개략적으로

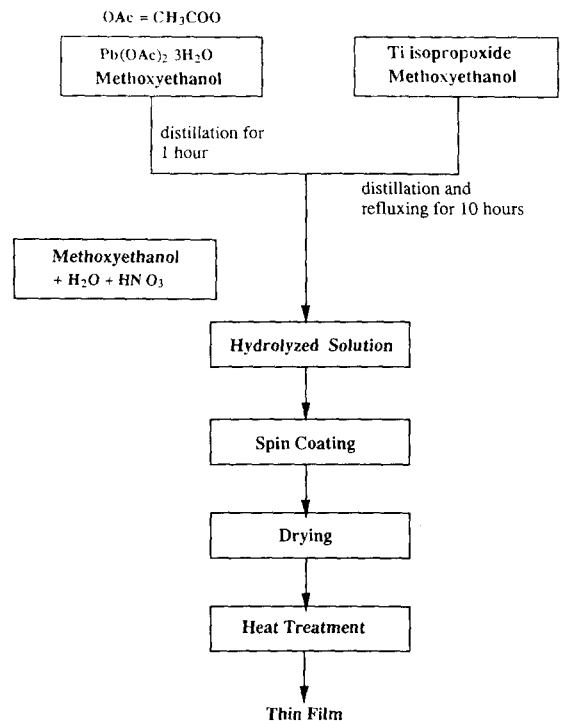


Fig. 2. A flow diagram for the preparation of PbTiO₃ thin films by sol-gel process.

로 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PbTiO₃ 박막의 형성에 미치는 어닐링 온도의 영향

코팅을 2회 행한 박막을 승온 속도 10°C/min으로 하여 지정된 온도까지 온도를 상승시킨 뒤 어닐링을 3시간 동안 한 후의 XRD 상분석 결과는 Fig. 3에서와 같다. 여기서 PY는 파이로클로르상을 나타낸다. 건조만을 한 박막의 경우는 2θ가 30° 부근을 중심으로 넓은 피크를 형성하는 것을 볼 수 있다. 주목할 만한 점은 비교적 낮은 온도이고 lead titanate의 임계 온도(Curie temperature) 보다 낮은 온도인 440°C에서 완전한 perovskite상을 나타냈다는 점이다. 이는 솔-젤법에서 lead titanate 박막이 완전한 perovskite상을 형성하기 위한 최소 온도로 Milne과 Pyke[8]가 보고한 600°C보다 훨씬 낮은 온도이다. 이 분석결과에서 2θ = 21.7°에 (001), 22.7°에 (100), 31.5°에 (101), 32.3°에 (110), 39.2°에 (111), 43.8°에 (002) 그리고 46.5°에 (200) 방향의 결정이 나타난다. 그러나 480°C에서 전이상인 파이로클로르상이 2θ = 30° 부근에서 나타나기 시작하여 500°C, 550°C에서 계속 나타나며 600°C에서 거의 사라지는 것을 볼 수 있고 그 이상의 온도에서는 완전한 perovskite상만을 보이고 있어 높은 온도에서는 Milne과 Pyke[8]의 결과에 의한 결정구조의 경향과 일치한다.

서로 다른 온도에서 3시간 동안 어닐링하여 제조된 박막의 X선회절(XRD) 상분석 결과로부터 증착된 박막의 우선 결정 방향 분

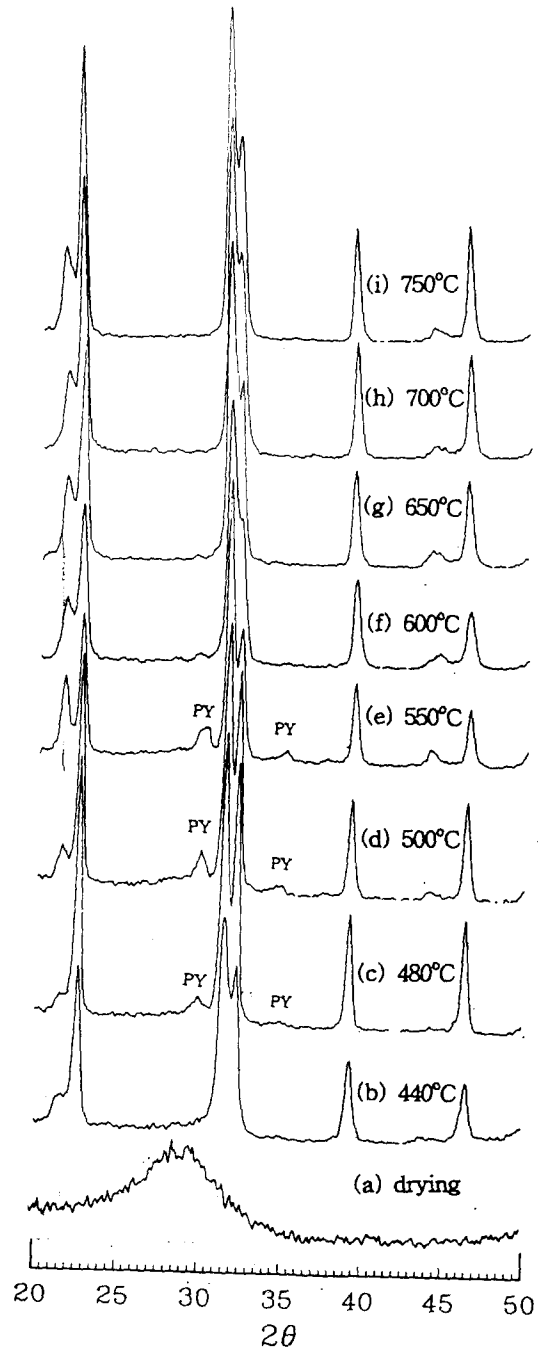


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of double-coated PbTiO₃ thin films annealed at various temperature for 3 hours (heating rate = 10°C/min).

석을 하기 위하여 Hariss 법[9]으로 각 결정면의 격자상수(texture coefficient)를 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. 이때 texture coefficient, $TC(hkl)$ 은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

여기서 $I_0(hkl)$ 은 (hkl) 면의 표준이 되는 세기이고, $I(hkl)$ 은 측정된 세기이다. 그리고 n 은 관찰하고자 하는 결정면의 갯수이다. 만일 윗식에서 계산된 값이 모두 1이면 결정면이 무질서한 방향으로 성장한 시료이고 $TC(hkl)$ 값이 1보다 큰 값이면 (hkl) 면으로 우선 성장하였다고 할 수 있다.

전체적으로 (100)방향이 최우선 성장방향으로 실리콘[100] 기판의 영향을 받은 것이

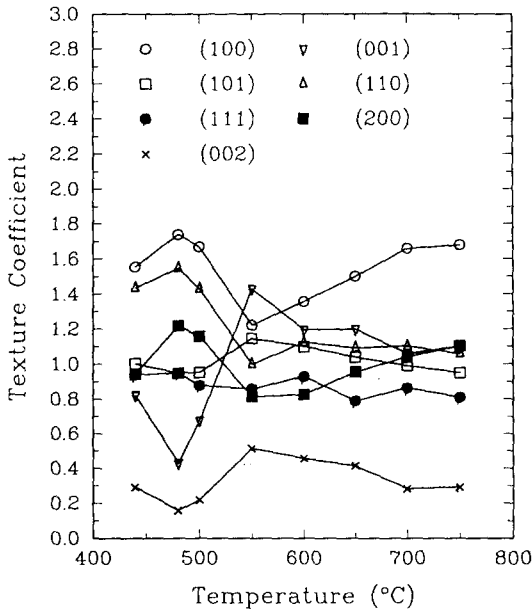


Fig. 4. Texture coefficient of $PbTiO_3$ thin films.

라 생각되며 (110)방향이 다음으로 지배적인 성장방향으로 분석되었다. 그리고 500°C와 550°C에서는 다른 온도에서의 우선 성장방향과 상당히 다른 것으로 관찰되는데 이 온도 범위에서 관찰되는 파이로클로르상의 영향에 의한 것으로 보인다.

일반적으로 lead titanate를 박막화할 경우 c/a 비율이 1.04 ~ 1.055 정도로 분말인 경우의 c/a인 1.063 보다 작게 나타난다. 측정된 c/a의 값이 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 1.04 ~ 1.05 사이로 분말에 대한 1.063보다 작으며 화학 증착법에 의해서 제조한 박막의 경우 [6]와 비슷한 결과를 나타냈는데 c축의 값은 보고된 분말의 값인 4.142 Å와 거의 일치하나 a의 값이 분말에 대한 3.89 Å 보다 큰 데 기인한 것으로 보인다.

열처리 온도에 따른 박막 내의 납의 조성비율을 EDXS로 분석하여 Fig. 6에 나타내었다. Pb/(Pb + Ti)의 비가 열처리 전에는 50% 보다 훨씬 커 박막 내부에 납이 과잉으로 존재하며 이는 다음에서 설명할 납의 손실을 감안하여 최종 결정에서 납과 타이타늄의 비

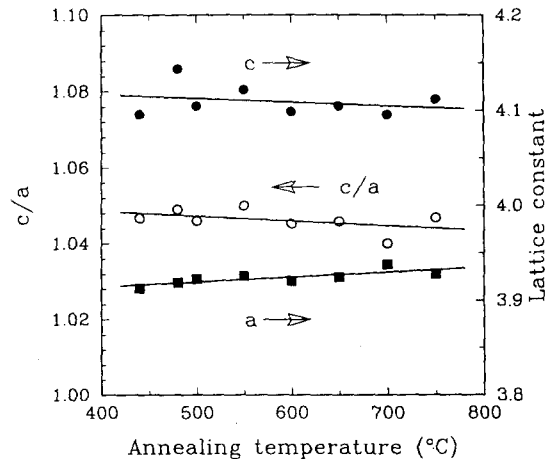


Fig. 5. Lattice constant of $PbTiO_3$ thin films.

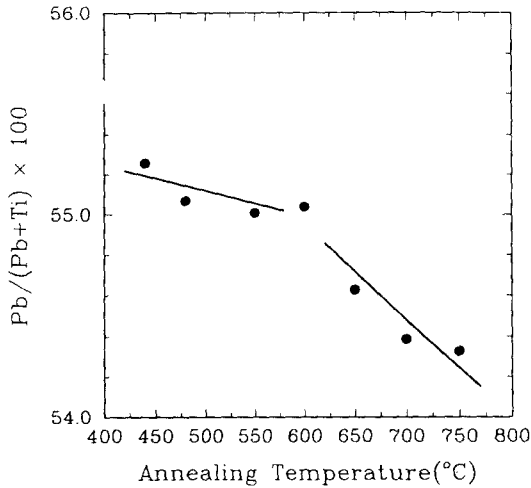


Fig. 6. Dependence of compositions in PbTiO₃ thin films on annealing temperature (air ambient for 3 hours).

가 1:1이 되도록 하였기 때문이다. 열처리 온도가 상승할수록 납의 손실이 증가하는 현상이 관찰되며 600°C 이상의 고온에서는 그러한 현상이 두드러지게 나타나는데 이 현상은 다른 연구자들[6,10]에 의하여도 보고된 바 있다. 납 성분의 손실에 반하여 타이타늄(Ti)은 고온에서도 손실이 거의 없는 것으로 보고되어[11] 타이타늄을 기준으로하여 납의 손실을 추정할 수 있다.

이와 같은 납의 손실은 박막 표면으로부터 기상으로 납이 승화하기 때문이다[11]. 즉, 납의 확산속도가 높고 박막 내부의 납의 에너지 상태보다 박막 표면의 에너지 상태가 낮아 표면 부근에 불안정한 상태로 존재하는 산화납으로부터 납이 기상으로 전달되기 때문이라고 생각된다. 순수한 산소 분위기에서 열처리를 하면 표면에 안정한 산화납이 형성되어 납의 손실을 줄일 수 있다. 또한 RTA (rapid thermal annealing)를 할 경우에는 납의 승화 시간을 줄여 납의 손실을 현저하게

줄일 수 있으므로 RTA가 실제 공정에서는 큰 장점을 가지고 있다고 할 수 있다[10].

3.2. PbTiO₃ 박막에 미치는 열처리 시간의 영향

두께가 1200 Å 되도록 1회 코팅한 박막의 AES 분석에 의한 납의 분율을 Fig. 7에 보였다. 승온 속도를 10°C/min으로 700°C까지 온도를 올린 후 700°C에서 열처리 시간을 달리한 시편들에 대하여 박막 표면의 조성을 측정하였다. 박막 내부와 박막 표면의 조성을 비교하기 위하여 바로 측정한 것(as-received)과 0.1분 동안 Ar⁺ 이온으로 스퍼터에칭한 후(after sputtering for 0.1 min)의 조성을 측정하였다. 측정결과를 보면 Fig. 6에서와 같이 박막의 표면에서는 납이 과잉으로 존재하나 7시간 열처리를 한 후에는 박막 내부에서 납과 타이타늄의 비가 거의 1:1이

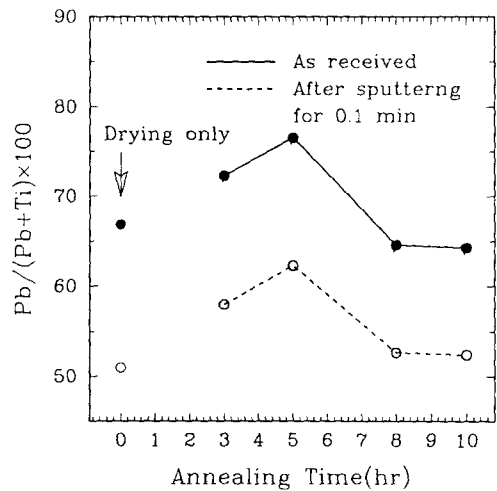


Fig. 7. Composition of single-coated PbTiO₃ thin films by Auger Electron Spectroscopy for as-received sample and sample after sputtering for 0.1 minute.

됨을 알 수 있다. 박막을 열처리할 때 납의 운동성의 증가로 인하여 표면 부근에 납이 과잉으로 존재하며 이와 동시에 표면에서는 납의 증발이 함께 일어난다[12]. 5시간 정도까지는 납의 확산에 의한 표면에서의 납의 과잉 현상이 지배적이며 열처리시간이 7시간 이상될 때 표면에서의 납의 증발이 증가하여 다시 납의 분율이 낮아지는 것으로 보여진다. 박막 내부로부터 표면으로 이동하여 나오는 납은 결정화에 참여하지 않은 것으로 이것의 양에는 한계가 있으므로 이와 같은 현상이 나타난다고 할 수 있다.

2회 코팅한 박막을 승온 속도를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 열처리 시간을 다르게 하여 박막을 형성시킨 후 XRD 상분석을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 열처리를 2시간보다 짧게 행한 박막은 파이로클로르상이 나타나는 것을 볼 수 있고 3시간 동안 열처리를 하면 $2\theta = 21.6^{\circ}$ 에서 (001), $2\theta = 22.6^{\circ}$ 에서

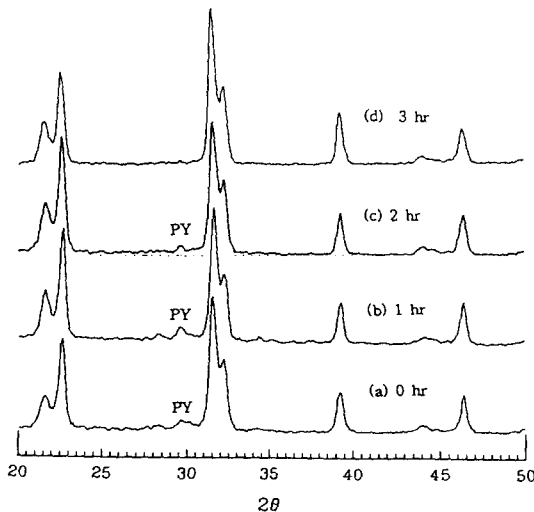


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of double-coated PbTiO_3 thin films annealed at 650°C (a) 0 hour, (b) 1 hour, (c) 2 hours and (d) 3 hours (heating rate = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

(100), $2\theta = 31.6^{\circ}$ 에서 (101), $2\theta = 32.3^{\circ}$ 에서 (110), $2\theta = 39.2^{\circ}$ 에서 (111), $2\theta = 44.0^{\circ}$ 에서 (002), $2\theta = 46.3^{\circ}$ 에서 (200) 방향의 결정들로 구성된 순수한 perovskite 결정만이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 즉 승온 도중에 480°C 에서 550°C 영역을 지나며 형성된 파이로클로르상이 장시간 열처리에 의하여 perovskite상으로 전이가 되는 것으로 판단된다.

3.3. 임계온도 이하에서의 perovskite상의 형성

Lead titanate 상이 Fig. 3에서 관찰된 바와 같이 440°C 의 저온에서도 형성되었는데 레드-실리케이트 유리상의 형성이나 실리콘의 확산 그리고 납의 증발로 인한 손실 등을 생각하면 낮은 온도에서 lead titanate 상을 제조하는 것이 바람직하다. 3회 코팅한 박막을 가지고 440°C 에서 열처리한 박막의 XRD 상 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 2시간 열처리한 박막의 경우는 전이상인 파이로클로르 상이 관찰되었으며 7시간 열처리한 박막은 순수한 perovskite 상을 형성하여 Fig. 3과 비교할 때 코팅 횟수의 차이는 있지만 3시간 이상의 열처리가 perovskite 상의 형성에 필요함을 알 수 있다.

EDXS 분석으로 $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Ti})$ 를 구하여 보면 2시간 동안 열처리한 박막은 55.55%이고 7시간 동안 열처리한 박막은 55.35%로 거의 변화가 없어 440°C 의 낮은 온도에서는 납의 손실이 거의 없었다. Lead titanate가 관찰되는 최저 온도인 440°C 보다 낮은 온도인 400°C 에서는 10시간 동안 열처리를 하여도 결정화가 되지 않고 Fig. 10에서와 같이 $2\theta = 30^{\circ}$ 부근에서 넓은 피크를 갖는 무정형상을 나타내었다. 440°C 의 낮은 온

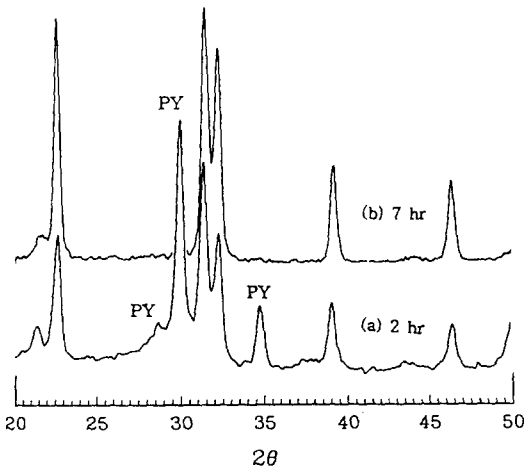


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of triple-coated PbTiO₃ thin films annealed at 440°C ; (a) 2 hours, (b) 7 hours (heating rate = 10°C/min).

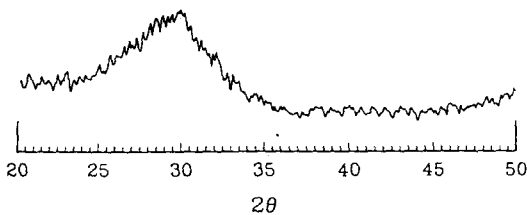


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of triple-coated PbTiO₃ thin films annealed at 400°C for 10 hours (heating rate = 10°C/min).

도에서도 lead titanate 상이 형성되는 이유는 저장 용액에 존재하는 물질이 이미 Pb-Ti 복합체를 형성한 상태로 실리콘 웨이퍼 위에 코팅되어 박막을 형성하기 때문인 것으로 보인다. 화학증착법에서 납과 타이타늄이 표면 반응을 통하여 lead titanate를 형성할 때 타이타늄의 반응성이 좋을 경우에만 저온에서 lead titanate 상을 형성을 할 수 있는 것[6]과는 달리 여기서는 타이타늄의 반응성이 지배적인 인자는 아니다. 그러나, per-

ovskite 상이 형성되는 440°C와 700°C에서의 열처리한 박막의 표면과 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 보면 440°C에서 열처리한 박막의 결정립의 크기가 700°C에서 열처리한 박막보다 작은 것을 볼 수 있어 440°C에서 형성된 perovskite상이 높은 온도에서 형성된 perovskite상에 비하여 안정성이 떨어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 실리콘 웨이퍼위에 PbTiO₃ 박막을 형성하고 그 결정 특성을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다. 표면의 산화층을 제거하지 않은 실리콘 기판 위에 lead titanate 박막을 형성시킬 경우에 440°C에서 열처리한 박막에서도 perovskite 구조만을 갖는 박막이 형성되며 600°C 이상의 고온에서는 납의 증발이 급격하게 증가하여 정상 상태에 이르는 현상을 관찰하였다. 고온에서 열처리할 경우에 발생하는 여러가지 문제점들을 440°C에서 완전한 perovskite상을 형성하게 함으로써 해결할 수 있겠으나 이 perovskite상은 온도 상승에 따라 안정하지 않음을 보였다.

감사의 글

본 연구를 함에 있어서 많은 도움을 준 본원 반응공학연구실의 이원규씨에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] G.H. Haertling, Ceramic Transactions 25 (1992) 1.
- [2] S.L. Swartz, S.J. Bright, P.J. Melling and T.R. Shrout, Ferroelectrics 108 (1990) 71.
- [3] D. Bondurant and F. Gnadinger, IEEE Spectrum, July (1989) 30.
- [4] V.G. Bhide, M.S. Hegde and K.G. Deshmukh, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 565.
- [5] B.V. Hiremath, A.I. Kingon and J.V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 790.
- [6] 이해용, 박사학위논문, KAIST (1992).
- [7] J.B. Blum and S.R. Gurkovich, J. Mater. Sci. 20 (1985) 4479.
- [8] S.J. Milne and S.H. Pyke, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1407.
- [9] C.S. Barrett and T.B. Massalski, Structure of Metals, 3rd ed. (Pergamon, Oxford, 1980) p. 205.
- [10] C.V.R. Vasant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, J. Appl. Phys. 71 (1992) 864.
- [11] S.S. Dana, K.F. Etzold and J. Clabes, J. Appl. Phys. 69 (1991) 4398.
- [12] V. Chikarmane, J. Kim, C. Sudhama, J. Lee and A. Tasch, J. Electron. Mat. 21 (1992) 503.