

금속알콕사이드와 Diethanolamine 착체를 이용한 PbTiO₃ 박막 제조

김승현 · 한현규 · 오영제* · 김창은

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 1월 27일 접수)

Preparation of PbTiO₃ Thin Films using Metal Alkoxide and Diethanolamine Complexing Agent

Seung-Hyun Kim, Hyun-Kyu Han, Young-Jei Oh* and Chang-Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received January 27, 1994)

요 약

금속 alkoxide와 diethanolamine(DEA) 착체를 이용하여 졸-겔 스피너코팅법으로 PbTiO₃ 박막을 제조하였다. 첨가된 DEA의 양에 관계없이 HNO₃ 촉매를 첨가함에 따라 PbTiO₃졸은 pH 7.3에서 침전이 발생하였으며, HNO₃ 또는 물의 첨가량에 비례하여 가수분해 및 증축합반응이 증진되어 겔화시간이 짧아졌다. 0.2 M 코팅용 졸을 10회 코팅하여 650°C에서 30분간 열처리 하였을 때, perovskite 단일상을 얻을 수 있었으며 0.2~0.4 μm 정도의 결정립 크기를 갖는 치밀하고 균질한 박막을 제조할 수 있었다. 1 kHz에서 유전상수 및 유전손실은 각각 239와 0.01이었다.

ABSTRACT

PbTiO₃ thin films were prepared by sol-gel spin coating method using metal alkoxide and diethanolamine (DEA). The precipitation of the PbTiO₃ sol occurred at pH 7.3 with HNO₃ addition, regardless of the amount of DEA. The gelation time of the PbTiO₃ sol was reduced with increasing amount of HNO₃ and/or water. When the PbTiO₃ films prepared by 0.2 molar coating solution were annealed at 650°C for 30 min, dense and single phase perovskite films were obtained. Dielectric constant and loss tangent of the film were 239 and 0.01 at 1 kHz, respectively.

1. 서 론

강유전성 세라믹스는 초전성과 압전성, 그리고 반도체 초고집적회로의 다양한 응용으로 인해 많이 연구되고 있다. 이 중 PbTiO₃ 재료는 강유전성 및 초전성을 갖는 재료로 잘 알려져 왔으나¹⁾, 지금까지는 주로 벌크의 형태로만 이용되었기 때문에 높은 작동전압 또는 사용면적의 제한에 의하여 전자부품 등에서의 활용에 제약이 받아왔다. 그러나, 이것을 박막화시키면 첫째, 넓은 면적으로 쉽게 제조할 수 있으며 둘째, 높은 전장에서 사용될 수 있고 또한 silicon wafer 위에 PbTiO₃를 증

착시켜 주위 회로들을 전기적으로 연결시킬 수도 있게 된다. 세라믹스 박막 제조방법 중, 졸-겔법은 CVD나 sputtering과 같은 방법에 비해 복잡한 조성의 세라믹스 박막제조가 용이하며, 제조단가가 저렴하고, 넓은 면적의 코팅에 유리한 이점을 갖고 있어서 최근 활발히 연구되고있다^{2,3)}. 양질의 강유전성 PbTiO₃ 박막을 제조하기 위해서는 첫째, 균열이 없는 평활하고 균질한 박막이 형성되어야 하고 둘째, 강유전성을 나타내는 완전한 perovskite 결정구조를 가져야 하며 셋째, 높은 유전상수 및 박막의 전기적성질이 용도에 적합해야 한다. 따라서, 균질하고 안정된 구조를 갖춘 박막을 제조하기 위해서는

재현성이 있고 안정한 PbTiO₃ 졸의 제조가 선행되어야 하며 적절한 조건의 코팅, 건조 및 열처리가 수반되어야 한다. 그리고 표면의 미시적 평활도 및 치밀화에 의한 균일성 여부는 기판 위에 입혀진 건조겔의 열처리조건에 따른 유기물들의 burn out과 이러한 비정질막의 기판 위에서의 소결조건에 따라 결정되므로 중요하다. 본 연구에서는 가수분해 속도가 빠른 전이금속 알콕사이드를 DEA 착체를 이용하여 제어함으로써 안정하고 균일한 코팅용 PbTiO₃졸의 제조조건을 연구하였으며, 스피코팅법에 의하여 최종적으로 균열이 없고 평활한 박막을 형성시켰다. 또한 이들의 결정구조 및 미세조직을 관찰하고 유전상수와 유전손실값을 측정하여 기판과 박막의 반응을 최대한 제어하고, 전기적특성 및 결정화경동이 안정화될 수 있는 적절한 조건들을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. PbTiO₃ 졸의 제조

PbTiO₃ 졸을 제조하기 위한 출발물질로는 lead acetate trihydrate와 titanium isopropoxide(TIP)를, 용매로는 isopropanol(IPA), 착체로는 diethanolamine(DEA), 촉매는 nitric acid(HNO₃)를 사용하였다. Fig. 1은 PbTiO₃ 졸의 제조 공정도이다. IPA에 TIP 1M을 혼합하고 공기 중의 수분과 반응을 방지시키기 위하여 밀폐된 용기내에서 용해시켰다. 여기에 졸의 가수분해 속도를 조절하기 위하여 DEA를 적하시켜 2시간 동안 교반시킨 다음, lead acetate trihydrate를 조금씩 첨가하면서 완전히 용해시켜 clear한 졸을 제조하였다. 이 졸에 코팅시 적합한 점도와 선형구조를 갖도록 하기 위하여 IPA 1M과 HNO₃ 0.1

M을 추가로 첨가, 혼합시켰다.

2.2. 박막 시편제조

p-type Si(100) wafer를 20 mm×20 mm 크기로 절단한 다음 acetone과 증류수로 세척시킨 뒤, 이것을 1100℃로 30분간 500 Å 정도의 두께로 열산화시켜 기판으로 사용하였다. 박막형성, 건조 및 열처리과정에 대한 공정을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 여과시킨 졸을 기판 위에 일정량 적하하고, spin coater를 사용하여 3000 rpm의 속도로 20초간 회전시켜 박막을 제조하였다. 이 박막을 80℃ 열판 위에서 5분 동안 가열하여 용매를 충분히 증발시킨 후, 다시 450℃에서 5분간 열처리하여 막 내부의 유기물을 연소시키고 막을 견고하게 한 후 위의 공정을 10회 반복하여 multiple coating을 하였다. 이렇게 제조된 시편을 질소분위기로 450℃, 550℃, 650℃, 700℃의 온도에서 30분간 유지시켜 PbTiO₃ 세라믹스 박막을 얻었다. 또한 전기적 특성측정을 위해서 Si wafer위에 Pt를 sputtering하여 하부전극을 형성시켰으며, 박막 상부에 Al을 반경 1mm의 점전극 형태로 열증착하여 시편을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

착체형성제로서의 DEA에 의한 염기성과 촉매로 사용된 HNO₃의 산성작용에 의한 졸의 pH변화 및 침전이 발생하는 영역을 측정하기 위해 pH-meter(MRK, Japan)를 사용하였고, 코팅용 졸 내부의 결합상태와 150℃에서 건조시킨 겔 분말의 열처리온도에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 FT-IR(Mattson, USA) 측정을 행하였다. X-선 회절분석기(D-Max3,

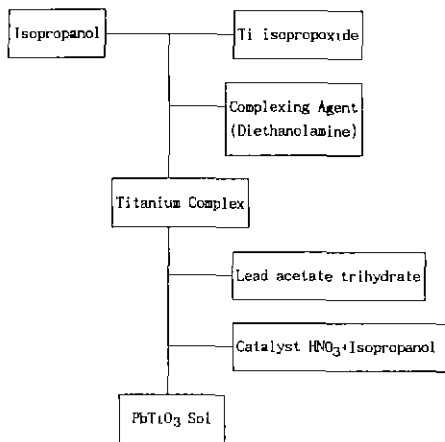


Fig. 1. Fabrication process of the PbTiO₃ sol.

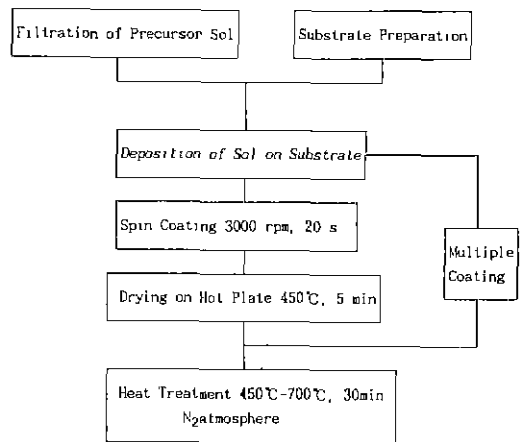


Fig. 2. Fabrication process of the PbTiO₃ thin films.

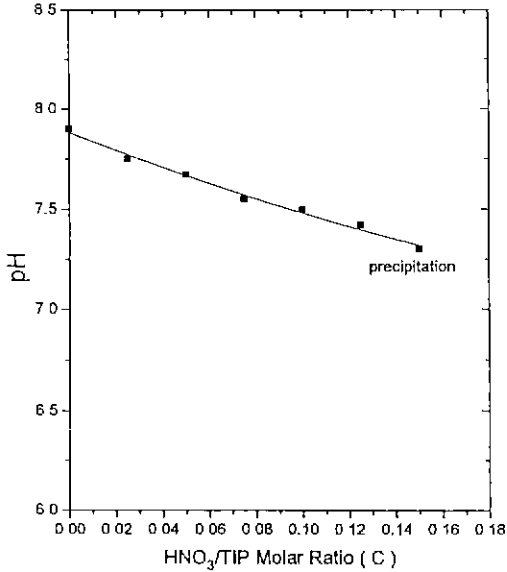


Fig. 3. The relationship between the pH and HNO₃/TIP molar ratio in constant DEA/TIP molar ratio (R=1).

Rigaku, Japan)를 사용하여 제조된 박막의 결정화거동을 확인하였으며, 코팅척수에 따른 막의 두께는 ellipsometer(Gaertner, model L1117, USA)로 측정하고 박막의 표면 및 단면의 미세구조와 막의 두께를 SEM으로 확인하였다. 박막의 유전특성은 LF impedance analyzer (4192A, Hewlett Packard, USA)로 0.5~1000 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산과 DEA에 의한 졸의 반응성 및 pH변화

전이금속 알콕사이드의 일종인 TIP는 가수분해 속도가 매우 빠른 물질로 알려져 있다⁴⁾. 코팅에 적합한 안정하고 투명한 졸을 제조하기 위해서는 가수분해 속도를 제어해야 하는데⁵⁾, 본 연구에서는 이를 위하여 DEA 착체를 사용하였다. 일반적으로 착체형성체는 알콕사이드의 알콕시 그룹(-OR)과 치환하여 Ti원자 주위를 복잡한 구조의 분자구조로 만들어 반응성을 지연시키는 입체장애효과(steric hindrance effect)와 Ti complex 내부의 부분 전하를 변화시키는 유도효과(inductive effect)가 있는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 특히, DEA는 위와 같은 착체형성효과 외에도 Pb acetate trihydrate에 대한 용해력이 매우 우수하였다. 그러나, 졸겔법으로 박막을 제조할 때 전구졸(precursor sol)에 함유된 유기물이 많을수록 물

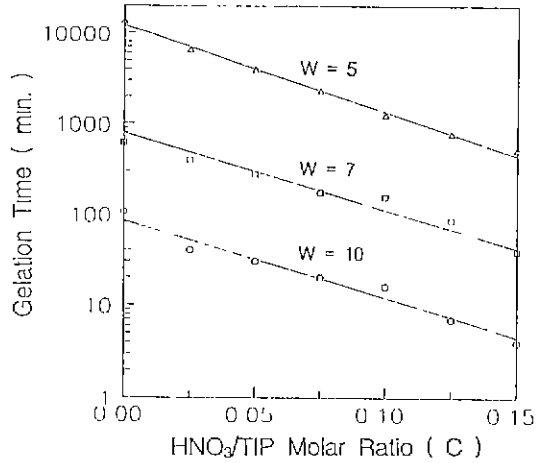


Fig. 4. The gelation time with HNO₃ at various H₂O/TIP molar ratio (W).

성에 나쁜 영향을 미치므로, 본 연구에서는 착체형성체의 양을 R=1(R : DEA/TIP molar ratio)로 고정하였다. Fig. 3은 R=1일 때 산첨가량(C=HNO₃/TIP molar ratio)에 따른 pH변화이다. C=0.15 이상에서는 침전이 발생하였는데, 그 때의 pH는 7.3으로서 R의 값에 무관했다. Fig. 4는 C=0에서 C=0.15로 변화시켰을 때 물의 양(W=water/TIP molar ratio)에 따른 겔화 시간을 나타낸 것이다. Pb acetate trihydrate에 포함된 물의 양 즉, W=3으로 고정된 졸은 매우 안정하여 장시간 경과하여도 겔화가 진행되지 않았으나, 이 졸에 물을 추가로 2, 4, 7 mol을 첨가하여 W=5, 7, 10으로 증가시키면 겔화 시간이 점점 짧아짐을 관찰 할 수 있었다. 이는 W가 증가할수록 알콕사이드의 가수분해반응에 의해 증축합을 일으키는 작용기를 포함하는 M-OH 결합이 많이 형성되어 겔화가 빠르게 진행된 것으로 생각된다. 또한 산첨가량(C)이 증가함에 따라 겔화 시간이 짧아짐을 관찰할 수 있는데, 이는 촉매첨가로 인한 가수분해 및 증축합 증진 효과가 산촉매량에 비례함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 W=3, R=1 그리고 C=0.1로 고정하여 안정한 졸을 제조하였고 이를 코팅에 사용하였다.

3.2. 건조겔의 열적 거동

Fig. 5는 150°C에서 건조시킨 겔 분말의 열적거동을 확인하기 위하여 150°C, 300°C, 450°C, 550°C, 650°C, 700°C로 열처리한 후 행한 FT-IR 분석 결과이다. 150°C에서 건조시킨 분말의 경우 3350 cm⁻¹ 부근에서 넓은 O-H 신축진동 피크를, 또 2800 cm⁻¹ 부근에서의 C-H 신축진동 피크를 관찰 할 수 있는데, 이는 건조시 겔내부에

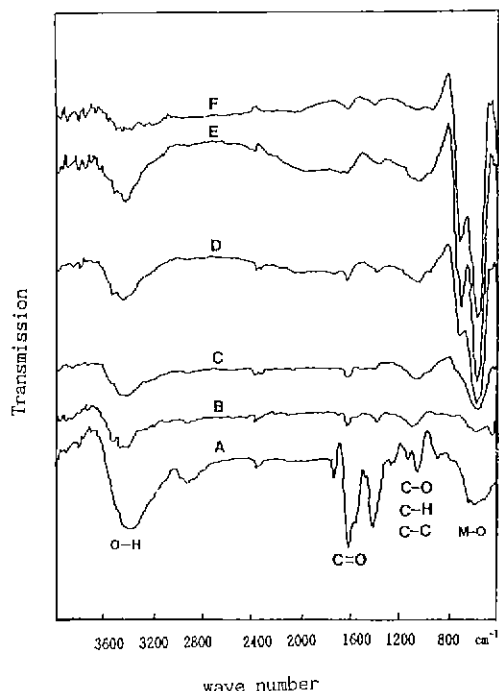


Fig. 5. FT-IR spectra of PbTiO_3 gel powder at various temperature (A) 150°C (B) 300°C (C) 450°C (D) 550°C (E) 650°C (F) 700°C.

잔류하고 있던 용매에 의한 것으로 사료된다. 1558 cm^{-1} 에서는 acetate의 COO에 의해 나타나는 C-O 신축진동 피크를 확인할 수 있고, 1350 cm^{-1} 부근에서 C-H 굽힘진동에 의한 피크가 관찰된다. 특히 1740 cm^{-1} 부근에서 나타나는 C=O 신축진동 피크는 건조시 가열됨에 따라 acetate와 propoxy 그룹의 반응으로 에스테르가 일부 형성되었음을 의미한다. 그리고 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 영역에서는 증합반응으로 형성된 M-O 피크를 관찰할 수 있다. 열처리온도가 높아짐에 따라 유기물의 결합에 의한 피크들이 약해지면서, 450°C 이상에서는 유기물이 거의 완전하게 연소되고 PbTiO_3 산화물 형성에 의한 M-O 결합이 강하게 나타남을 알 수 있었다.

3.3. 박막의 결정화

PbTiO_3 박막의 형성 가능한 결정구조로는 준안정 cubic상인 pyrochlore 구조($\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)와 안정상인 tetragonal perovskite 구조 및 고온에서의 Pb 휘발에 따른 화학적 불균일상인 monoclinic PbTi_2O_7 구조가 있는데 이들은 열처리조건, 기판의 종류 및 막의 두께에 따라 결정화가 다르게 일어난다⁷⁻⁹. Fig. 6과 Fig. 7은 건조열

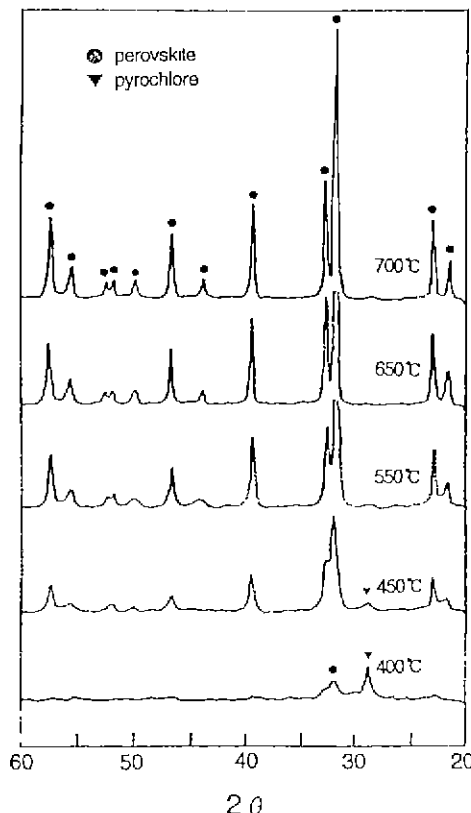


Fig. 6. XRD patterns of PbTiO_3 gel powders heat-treated at various temperature.

분말과 0.2 M 농도의 코팅용 졸을 10회 코팅하여 제조한 PbTiO_3 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 이 둘을 비교하여 보면 상당히 다른 열적거동을 함을 알 수 있는데 박막의 경우 450°C 로 열처리하였을 때는 (311), (222)면의 pyrochlore상이 관찰되고, 550°C 에서 열처리한 경우에는 $2\theta=34.3^\circ$ 에서 (400)면에 해당하는 pyrochlore상의 피크가 새롭게 나타남을 볼 수 있으며, 650°C 가 되어야 perovskite 단일상을 얻을 수 있다. 그러나, 건조열의 경우에는 550°C 에서 열처리했을 때도 perovskite 단일상을 관찰할 수 있었는데, 이와 비교해 볼 때, DEA 착체를 사용한 PbTiO_3 박막에서도 methoxyethanol을 용매로 한 PZT, PLZT 졸-겔 박막에서와 같이¹⁰ pyrochlore에서 perovskite로의 상전이가 더디게 일어남을 볼 수 있었다. 이와 같이 기판 위에 형성된 박막에서 perovskite로의 상전이온도가 높게 나타나는 것은 박막과 기판과의 반응에 의한 표면응력, 또는 표면에너지 효과¹⁰ 등에 의해 상전이가 억제된 것이라고 생각할 수 있다.

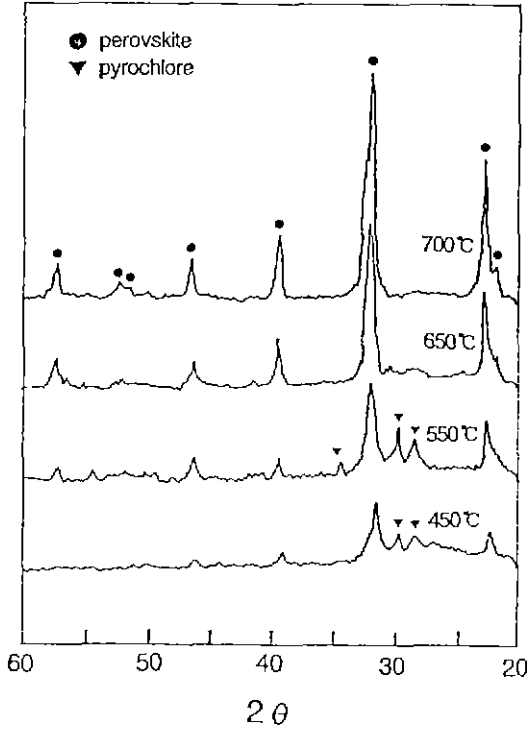


Fig. 7. XRD patterns of PbTiO₃ thin films heat-treated at various temperature.

3.4. 박막의 미세구조 및 전기적 특성

Fig. 8은 0.2 M 농도의 졸을 Si 기판위에 10회 코팅하여 650°C로 30분간 열처리하였을 때, 표면 및 단면의 SEM 사진이다. 박막의 미세구조는 유전특성과 밀접한 관련이 있으며, Desu 등에 의하면¹¹⁾ 강유전체의 유전특성은 막의 두께에 상관없이 결정입자들의 크기에 영향을 받는다고 보고한 바 있다. 특히, 결정입자크기(grain size)는 강유전체의 분극구조를 변화시켜 유전특성에 변화를 주게 되는데, 입자크기 이하의 작은 입자들이나 과대 성장한 입자들은 유전특성을 감소시킨다. SEM사진 결과, 막의 두께는 0.8 μm 정도였으며 이는 ellipsometer로 측정할 값과 별 차이가 없었다. 또한, 표면 미세구조는 상당히 균일하고 치밀했으며 0.2~0.4 μm 크기의 입자가 고르게 분포됨을 알 수 있었다. 이는 650°C라는 다소 높은 열처리가 박막에 충분한 열에너지를 전달해서 선형구조를 갖는 분자들의 재배치를 용이하게 만들어 균일한 크기의 입자들로 성장시키는 것으로 생각된다. 그러나 너무 높은 온도의 열처리는 기판과 박막과의 반응을 야기시켜 오히려 불균일한 미세구조와 물성저하를 가져올 수도 있다. 그러므로 최적의 열처리조건은 우수한 물성의 박막제조

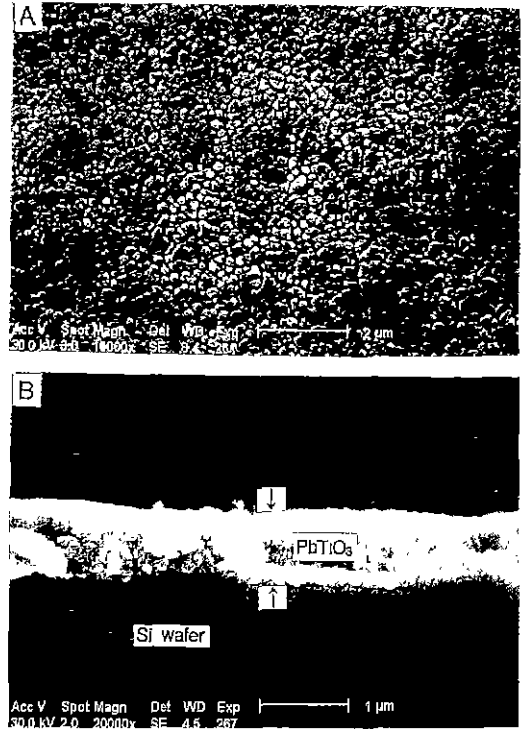


Fig. 8. Microstructures of 650°C annealed PbTiO₃ thin films (A) surface morphology (B) cross section.

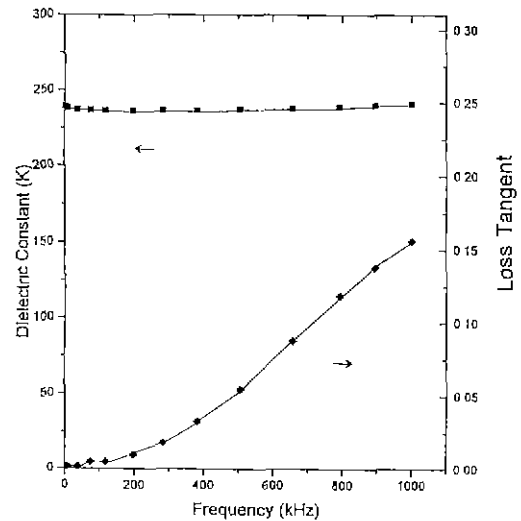


Fig. 9. Room temperature dielectric constant and loss tangent vs. frequency for PbTiO₃ thin films post-annealed at 650°C, 30 min.

에 있어서 고려되어야 할 중요한 변수이다. Fig. 9는 650°C로 30분간 열처리한 두께 0.8 μm 박막의 주파수에 따른

유전상수 및 유전손실 변화값이다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수값은 별다른 변화가 없었으나 유전손실값은 점차로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 물질의 고유 특성이며 특히, Si wafer 위에서의 코팅시 높은 온도의 열처리조건에서는 PbTiO₃와 Si의 반응, 그리고 Pb의 확산으로 인해 대개 물성이 크게 저하되는 것으로 보고된 바 있다^{8,12,13}. 본 연구에서 측정된 유전상수는 1 kHz에서 239, 유전손실은 0.01로서 기존의 CVD, sputtering법이나 여타 졸-겔법(1 kHz에서 유전상수 약 100~180, 유전손실 약 0.03~0.06)¹⁴⁻¹⁶에 비하여 상당히 우수하였다.

4. 결 론

금속 알루미늄과 DEA 착체를 사용하여 제조한 PbTiO₃ 코팅용 졸 및 박막의 물성에 대한 연구 결과는 다음과 같았다.

1. 착체 DEA를 사용하여 PbTiO₃ 졸의 가수분해 속도를 제어함으로써 투명하고 안정한 박막용 졸을 제조하였다. 첨가된 DEA의 양에 관계없이 HNO₃ 촉매를 첨가함에 따라 졸은 약 pH 7.3에서 침전이 발생하였으며, HNO₃와 물의 첨가량에 비례하여 가수분해 및 중축합 반응이 증진되어 겔화 시간은 짧아졌다.

2. 건조겔 분말의 유기물은 450°C 이상에서 거의 완전히 연소되었으며, 건조겔 분말과 박막의 결정화 거동은 각각 상이하게 나타났다. 박막의 경우 650°C, 분말의 경우는 550°C 이상에서 순수한 perovskite 단일상을 얻을 수 있었는데, 이는 기판과 박막의 반응에 의한 상전이 억제효과 때문이다.

3. 650°C에서 30분간 열처리한 박막의 미세구조는 상당히 균일하고 치밀하였으며 0.2~0.4 μm 정도 크기의 결정립들이 고르게 분포되어 있었다. 박막의 유전상수는 0.5 kHz~1 MHz의 주파수 범위에서도 별다른 차이가 없었으며, 1 kHz에서 측정된 유전상수는 239, 유전손실은 0.01로 상당히 우수하였다.

REFERENCES

1. M.H. Francomb, "Ferroelectric Films and Their Device Application." *Thin Solid Films*, **13**, 413-433 (1972).
2. B.S. Kwak, E.P. Boyd and A. Erbil, "Metalorganic

- Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(18), 1702-1704 (1988).
3. S. Takahashi and T. Minami, "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 67-71 (1991).
4. D.C. Bradley, R.C. Methrotra and D.P. Gaur, "Metal Alkoxide," Academic Press (1978).
5. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, "Dip-Coating of TiO₂ Films using a Sol driven from Ti(O-i-Pr)₂-Diethanolamine-H₂O-i-PrOH System," *J. Mat. Sci.*, **23**, 2259-2266 (1988).
6. C. Sanches, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65-76 (1988).
7. S.R. Gurkovich and J.B. Blum, "Preparation of Monolithic Lead Titanate by the Sol-Gel Process," *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, 152-160 (1984).
8. S.R. Gurkovich and J.B. Blum, "Crystallization of Amorphous PbTiO₃ Prepared by the Sol-Gel Process," *Ferroelectrics*, **62**, 189-194 (1985).
9. Y. Takahashi and K. Yamaguchi, "Dip-Coating Conditions and Modifications of PbTiO₃ and PbZrO₃ Films," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3950-3955 (1990).
10. Y.J. Oh and H.J. Jung, "Sol-Gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(12), 943-952 (1991).
11. S.B. Desu, C.H. Peng and P.J. Schuele, "Size Effects in Sputtered PZT Thin Films," MRS Spring Meeting (1990).
12. R.A. Lipeles and D.J. Coleman, "Effect of Drying and Annealing on Metallo-Organic Solution. Deposition of PZT Films," *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J.D. Mackenzie (1988).
13. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, "Dip-Coating of PT, PZ and PZT Films using an Alkoxide-Diethanolamine Method," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3960-3964 (1990).
14. Kenji Lijima, Yoshiro Tomita and Ichiro Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties," *J. Appl. Phys.*, **60**(1), 361-367 (1986).
15. S.L. Swartz and J.R. Busch, "Sol-Gel Processing of Ferroelectric Thin Films," *Symposium on Nonlinear Optics and Electro-Optics* (1990).
16. M. Kojima, et al., "Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(22-2), 14-17 (1983).