

PbTiO₃ 졸-겔 박막의 특성에 미치는 촉매의 영향

김승현 · 김창은* · 정형진 · 오영제

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*연세대학교 세라믹공학과

(1996년 2월 6일 접수)

Effects of Catalysts on Properties of Sol-Gel Derived PbTiO₃ Thin Film

Seung-Hyun Kim, Chang-Eun Kim*, Hyung-Jin Jung and Young-Jei Oh

Div. of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received February 6, 1996)

요 약

Sol-gel법으로 제조한 PbTiO₃ 세라믹스 박막의 결정화거동, 미세구조 및 유전특성에 있어서 무촉매, 산성촉매 및 염기성촉매가 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 열처리온도에 따른 페로브스카이트로의 상전이는 염기성 촉매를 첨가하였을 때가 가장 빨랐으며, 미세구조의 균일성 및 유전특성은 HNO₃ 산성촉매를 사용하였을 때가 가장 우수하였다. 그러나, 촉매에 관계없이 Si₍₁₀₀₎\SiO₂\Pt 기판을 사용하였을 때에는 750°C 이상의 고온에서 Pb의 휘발이 급격하게 일어나 제 2상의 생성 및 미세구조가 불균일하게 변화함으로써 물성저하를 피할 수 없었다.

ABSTRACT

The effect of catalysts, which was catalyzed by acid (HNO₃) and base (NH₄OH) or not, on the surface microstructures and consequent dielectric characteristics of the PbTiO₃ thin films prepared by sol-gel method were investigated. The result indicated that base catalyst promoted the phase transformation of perovskite phase, while acid catalyst was found to produce most uniform surface microstructure and improved dielectric properties. However, degradation of properties due to secondary phase formation and non-uniform microstructure at high annealing temperature (>750°C) by rapid diffusion of lead, was unavoidable in any case as long as Si₍₁₀₀₎\SiO₂\Pt substrate used.

Key words: Sol-gel, Catalyst, PbTiO₃, Interface, Dielectric property, Seed layer

1. 서 론

본 연구는 고집적도의 DRAM 및 FRAM¹⁻⁴⁾(ferroelectric random access memory) 제조를 실현하고자 초전성과 압전성이 우수한 Pb계 강유전성 박막을 기본재료로 선택하여 sol-gel법으로 제조하였다. 이 중 PbTiO₃는 PZT, PLT, PLZT 및 다른 Pb계 강유전성 재료¹⁻⁶⁾의 기본물질로서 Pb계 강유전성 박막의 산업적 응용을 위해서는 이들 박막의 증착 특성과 물성 파악이 선행되어야 한다. 특히, 최근의 연구⁶⁾에서는 PbTiO₃가 PZT나 PLZT의 상 형성을 도와주는 seed layer의 역할을 효과적으로 수행하는 것으로 알려져 있기 때문에 고온(>700°C)에서 이들의 물성에 대한 분석 및 연구는 더욱

중요하다고 할 수 있다. Sol-gel법에서는 일반적으로 출발용액이 균질하여야 하며, 또 출발용액은 보통 알콜, H₂O 및 산 또는 염기로 된 용액으로 알콕사이드가 이들 용액 중에서 용해되어야 하며, 특히 복합산화물을 제조할 때에는 알콜에 용해되는 것이 바람직하다. 박막형성을 위해서는 이러한 금속알콕사이드를 출발물질로 사용하여 가수분해 및 중축합반응을 통해 코팅에 적합한 일정한 점도의 sol을 제조하는 것이 일반적이다. 그러나 제조된 sol이 불안정하거나 재현성이 없다면 코팅용 sol의 제조 시기로 부터 박막을 제조하는데 까지의 보존기간에 따라서 박막의 특성이 현저하게 달라지는 단점을 가지고 있다. 또한, 박막의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되는 박막의 미시적 평활도 역시 불안정한 sol의 물성과 그에

다른 유동학적 특성 및 기판의 상태에 따라서 건조시 잉여유기물의 burn-out이나 다공질막의 소결시에, 그 안정성 및 균일성을 잃어버리기 쉽게 된다. 특히, PbTiO₃ 나 Pb(Zr,Ti)O₃ sol의 제조를 위해 사용하는 금속알콕사이드는 Ti나 Zr과 같은 전이금속의 낮은 전기음성도에 의해 상대적으로 부분전하가 크며 이로인해 더욱 친전자성을 나타내어 OH 작용기를 갖고있는 H₂O와 가수분해반응이 매우 빠르게 일어난다⁷⁾. 따라서, 코팅에 적합한 안정하고 투명한 sol을 형성시키기 위해서는 가수분해 및 중축합반응속도를 반드시 제어해 주어야 하는데, 최근에 alkanolamine계열이나 β-diketon류를 사용한 착체 sol에 대한 연구가 진행되어 왔다⁸⁻¹⁰⁾ 일반적으로 이러한 착체형성제는 알콕사이드의 알콕시 그룹(OR)과 치환하여 알콕사이드의 금속원자 주위를 복잡하게 만들어 반응성을 낮추는 입체장애효과(steric hindrance effect)와 Ti나 Zr complex 내부의 부분전하를 빈화시킴으로써 반응성을 낮추는 유도효과(inductive effect)를 나타냄¹¹⁾으로써 가수분해 및 중축합반응 속도를 효과적으로 제어하는 것으로 알려져 있으며 이미 그 결과를 보고한 바 있다^{5,9,12)}.

본 연구에서는 이러한 착체형성제에 의한 영향뿐 아니라 반응속도제어 및 공정자재를 용이하게 하기 위하여 촉매의 첨가 등에 따른 sol의 특성과 이러한 sol로부터 제조된 박막의 결정화과정, 미세구조 및 유전특성 등을 측정함으로써 대부분의 Pb계 강유전성 물질의 기본조성이 되는 PbTiO₃ 박막의 특성을 체계적으로 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. PbTiO₃ 박막의 제조

PbTiO₃ 코팅용 sol을 제조하기 위한 출발물질로는 lead acetate trihydrate, titanium isopropoxide(TIP), 용매로는 isopropanol(IPA), alkanolamine 계열인 diethanolamine(DEA) 1몰을 착체로 사용하였으며, 여기에 촉매를 첨가하지 않았을 때와 산성촉매(HNO₃) 그리고 염기성촉매(NH₄OH)를 각각 0.1몰 사용하였을 때를 각각 분류하여 0.2몰 농도의 코팅용 sol을 제조하였다. 제조된 sol은 여과시킨 후 2×2 cm²으로 절삭한 Si₁₍₁₀₀₎ \ SiO₂ \ Pt 기판위에 3000 rpm의 속도로 30초간 회전시켜 스핀코팅을 하였다. 이 박막을 80°C의 hot plate에서 1차건조를 하여 용매를 먼저 제거한 후 유기물 연소를 위해 450°C에서 제2건조를 행하였다. 이 공정을 여러번 반복하여 0.3 μm의 두께로 박막을 형성시킨 후 2°C/min의 승온속도로

O₂ 분위기하에서 각각 450°C, 550°C, 650°C, 750°C로 30분간 열처리하여 최종적인 PbTiO₃ 세라믹스 박막을 제조하였다. 본 연구에서 사용된 제조방법은 이미 여러번 보고^{5,9,12)}한 바 있으므로 상세한 내용은 생략하기로 한다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 적외선 흡광분석(FT-IR)

PbTiO₃ 박막의 열처리 온도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 적외선 흡광분석기(FT-IR, Mattson, USA)를 사용하였다. FT-IR 분석은 코팅한 시편을 직접 사용하였다.

2.2.2. X-선 회절분석

제조된 박막 시편의 열처리 온도에 따른 perovskite 상의 형성과 그 정도를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD, Cu Kα, Phillips, Holland)를 사용하여 20°~60°의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다.

2.2.3. 미세구조 분석

박막의 계면과 기판에 따른 영향, 박막 표면의 morphology를 통해 입자(gram)크기 및 변화 등을 비교, 분석하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM, S4200, Hitachi, Japan)를 사용하였다.

2.2.4. 조성 분석

제조된 박막의 길이에 따른 조성의 변화와 확산상태, 기판과의 반응여부를 확인하기 위하여 Auger electron spectroscopy(AES, PHI-670, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 depth profile을 행하였으며 3D-montage를 통하여 각 원소의 변화를 분석하였다.

2.2.5. 유전특성 측정

열처리 온도에 따른 박막의 유전상수와 유전손실값의 측정은 상부전극을 직경 1 mm의 Pt를 접전극 형태로 sputtering한 MIM(metal-insulator-metal)구조로 시편을 제조한 후 LF impedance analyzer(HP4129A, Hewlett Packard, USA)를 사용하여 1 MHz의 주파수로 측정하였다. 유전상수는 측정된 정전용량을 토대로 하여 $\epsilon' = Cd/\epsilon_0 A$ 의 식에 대입하여 계산하였다. 여기에서, ϵ' 은 유전상수, C는 정전용량, d는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공율의 유전상수로서 8.854×10^{-12} F/m이고 A는 상부전극의 면적을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적특성 및 결정화과정

Fig. 1은 Si 기판위에 코팅한 박막의 유기물 분해를 확인하기 위하여 150°C, 300°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C

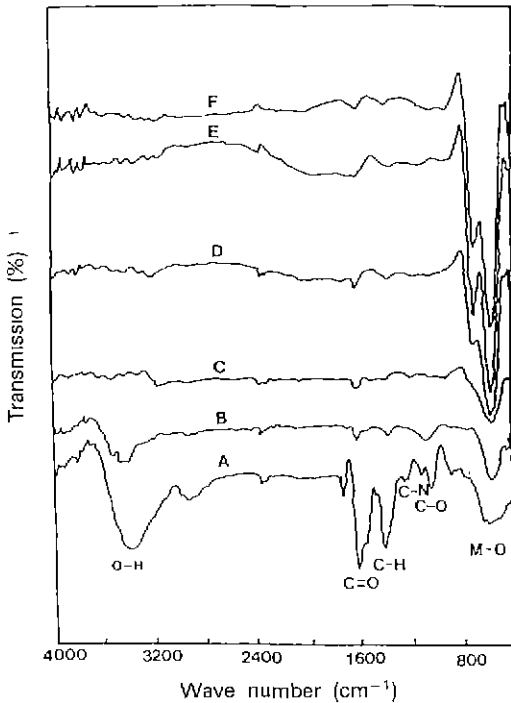


Fig. 1. FT-IR spectra of the PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature. (A) 150°C, (B) 300°C, (C) 450°C, (D) 550°C, (E) 650°C, (F) 750°C

로 열처리한 박막의 FT-IR 분석을 행한 결과이다. FT-IR 분석결과에서 촉매첨가에 따라 특이한 차이점을 발견할 수 없었기 때문에 본 연구에서는 HNO₃ 산성촉매를 첨가했을 때의 분석결과만 나타내었다. FT-IR 분석에 대한 해석은 여러 보고된 논문^{5,7,9,11,12}을 참조하여 행하였다. 150°C에서 열처리한 박막의 경우 다량의 유기물 피크들이 관찰되는데, 3350 cm⁻¹ 부근에서 넓은 O-H 신축진동 피크가 관찰되며, 2800 cm⁻¹ 부근에서 C-H 신축진동 피크가 관찰된다. 이는 열처리시 gel 내부에 잔류하고 있던 용매에 의한 것으로 사료된다. 1740 cm⁻¹ 부근에서는 열처리에 따라 acetate와 propoxy 그룹의 반응으로 에스테르가 일부 형성되었음을 의미하는 C=O 신축진동 피크를, 1558 cm⁻¹에서는 acetate의 COO에 의해 나타나는 C-O 신축진동 피크를 확인할 수 있다. 또한 1350 cm⁻¹ 부근에서는 C-H와 C-N 굽힘 진동에 의한 피크를 관찰할 수 있다. 그리고 500~700 cm⁻¹ 영역에서는 중축합반응으로 형성된 M-O 피크를 관찰할 수 있다. 열처리온도가 높아짐에 따라 유기물의 걸합에 의한 피크들이 약해지면서, 450°C 이상에서는 유기물들이

거의 완전하게 연소된다. 이때부터는 PbTiO₃ 산화물 형성에 의한 M-O 결합이 강하게 나타남을 알 수 있다.

박막이 우수한 품질을 나타내려면 박막내에 균열과 결합이 없어야 한다. 습식 코팅법으로 제조한 박막을 열처리할 때 생기는 부피변화에 따른 커다란 내부응력은 착체선택과 관련된 건조공정의 적절한 조절에 의해 부분적으로 제어할 수 있다. 건조공정의 목적은 유기물들을 최대한 제거시켜 줌으로써 박막의 열처리시에 유기물의 휘발에 따른 부피변화 및 응력집중에 의한 균열을 방지하고 다층박막의 경우 균일한 미세구조를 형성하여 가장 치밀한 구조를 갖도록 기본조건을 제공함에 있다. 따라서, 유기금속 화합물의 열분해에 따른 건조공정은 박막제조에 있어서 중요한 단계가 된다. 이러한 건조공정은 상당히 복잡하며 다음과 같은 일련의 반응을 따르게 된다^{5,9}.

(a) 용매가 휘발할 때, 계속해서 커다란 부피변화가 생기며 이로 인해 내부 응력이 발생하게 된다. 일반적으로 이것은 상온에서 100°C의 범위내에서 일어난다.

(b) 100~300°C에서는 유기화합물이 분해되기 시작하며, 박막내의 부피변화는 계속된다. 이것의 최종적인 단계에서는 유기박막이 Pb, Ti 그리고 free carbon의 미세한 mixture 형태의 산화물로 변하게 된다.

(c) 더 높은 온도에서, 즉 450°C까지의 온도에서는 free carbon이 산화되고 산화물의 mixture는 투명한 비정질의 PbTiO₃ 박막으로 전이된다. 이러한 반응에서 용액의 휘발온도는 착체로 사용된 DEA의 높은 끓는점(217°C)과 휘발잠열 때문에 다소 상승하게 되고 이것은 원자들의 mobility를 억제하기 때문에 균열의 발생을 현저히 감소시킨다.

따라서, 건조공정은 위의 여러가지 건조 가능한 온도 중에서 80~90°C의 낮은 온도에서 용매인 IPA를 먼저 제거한 뒤 450°C에서 재건조를 하여 유기물의 대부분을 순차적으로 제거하는 것이 박막의 균열방지 및 치밀화를 유도할 수 있다고 판단되었기 때문에, 본 실험에서는 80~90°C와 450°C를 건조온도로 선택하여 2단계 건조공정을 행하였다.

Fig. 2, 3, 4는 Si₁₀₀\SiO₂\Pt 기판위에 코팅한 PbTiO₃ 박막의 촉매첨가에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 450°C에서 30분간 열처리한 박막은 산성촉매가 첨가되었을 때와 촉매가 첨가되지 않았을 때에는 비정질 상태의 함께 (222), (311)면의 pyrochlore 상이 관찰되었으나, 염기성 촉매가 첨가되었을 때에는 pyrochlore상과 함께 perovskite상이 일부 혼재되어 성장함을 관찰할 수 있었다. 그러나, 피크의 형태로 보아 충분한 결정상이 생성되지

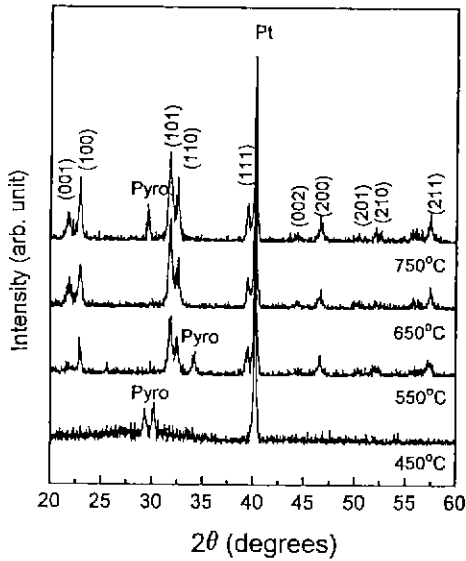


Fig. 2. XRD patterns of the HNO₃ catalyzed PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

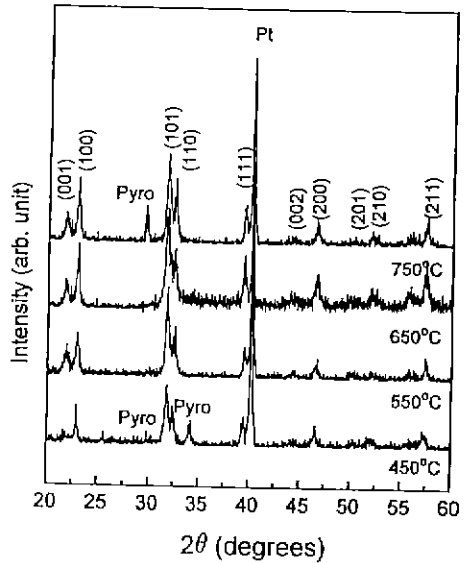


Fig. 4. XRD patterns of the NH₄OH catalyzed PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

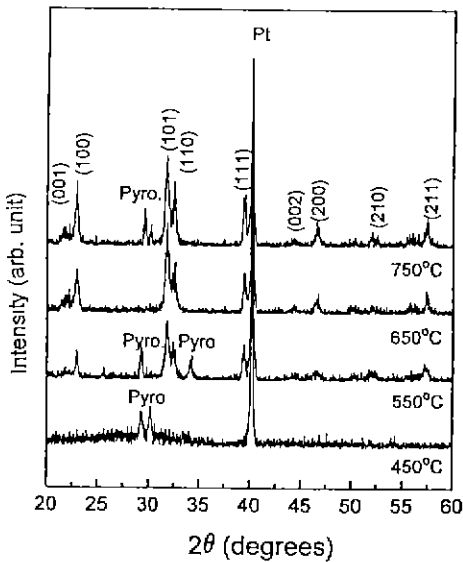


Fig. 3. XRD patterns of no catalyzed PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

않았음을 알 수 있었다. 550°C로 열처리한 박막은 HNO₃ 산성촉매와 무촉매를 사용하였을 때 pyrochlore상이 일부 perovskite상으로 전이가 됨을 관찰할 수 있었으며 2θ=34.3°에서 (400)면에 해당하는 pyrochlore 상의 피크가 새롭게 나타남을 볼 수 있었다. 그러나, NH₄OH

염기성촉매를 사용했을 경우에는 이 온도에서 이미 perovskite상으로 완전히 전이가 됨을 볼 수 있었다. 이는 염기성촉매의 첨가시 sol의 분자구조가 선형구조가 아니라 망목구조를 형성¹³⁾하여 상대적으로 분말과 유사한 특성을 나타내므로 상전이가 가장 빠르게 일어나는 것으로 사료된다. 그러나, 무촉매의 경우에는 위와 유사한 망목구조를 이루고 있음에도 불구하고 최종적인 반응공정에서 가수분해와 증축합 반응을 제어할 수 있는 반응기구가 없으므로 불균일한 증축합 반응을 이루게 되고 이로 인해 겔화 거동이 느려지기 때문에 상대적으로 결정화 거동이 선형의 분자구조에서처럼 느려지는 것이 일반적이다⁹⁾. 따라서, HNO₃ 산성촉매와 촉매를 사용하지 않았을 때의 perovskite 단일상은 650°C의 다소 높은 온도에서 얻을 수 있었으며 이 온도에서 X-선회절피크들이 날카롭게 성장한 것으로 보아 상전이에 따른 결정화가 완전히 일어났음을 알 수 있다. 그러나, 750°C의 고온의 열처리에서는 촉매첨가의 유무에 관계없이 Pb 휘발에 기인한 제 2상이 perovskite상과 혼재되어 새롭게 성장함을 관찰할 수 있었다. 이러한 제 2상의 성장은 박막 물성에 현저한 저하를 가져오기 때문에 Si₍₁₀₀₎/SiO₂/Pt 기판을 사용하였을 때 PbTiO₃ 박막의 열처리온도는 750°C 이상에서는 부적합함을 알 수 있다. 즉, 650°C에서 perovskite 단일상을 이루었던 박막은 Pb의 휘발 및 기판과의 반응에 의해 더 높은 온도에서는 제 2상을 형

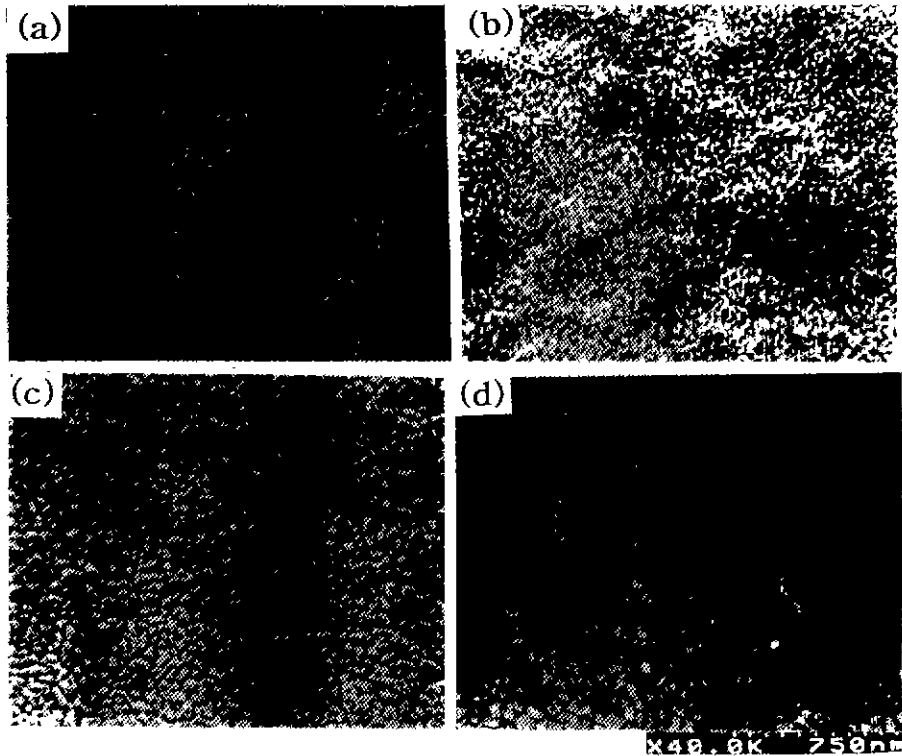


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the HNO₃ catalyzed PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

(a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C

성하여 그 한계성을 드러냈으며, 이러한 sol-gel 박막에서는 특정방향으로의 배향성 또한 관찰할 수 없었다. 또한, 일반적으로 건조 gel 분말^{8,12)}과 비교해 볼 때 박막의 상전이 온도가 높음을 관찰할 수 있는데 이는 SiO₂ 층 및 Pt 하부전극이 Pb의 확산을 억제하지 못하고 박막과 사용된 기판간의 반응으로 야기되는 표면응력, 또는 표면에너지 효과¹⁴⁾ 등에 의해 상대적으로 상전이가 억제되는 것으로 사료된다.

3.2. 미세구조 분석

X-선 회절분석 결과와 비교하여 박막의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 박막표면에 대한 주사전자 현미경(SEM)분석을 하였다. Fig. 5는 HNO₃ 산성촉매를 첨가하여 제조한 PbTiO₃ 박막을 450°C, 550°C, 650°C, 750°C에서 각각 30분간 열처리한 경우의 표면 SEM 사진이다. 450°C에서 열처리 하였을 때의 박막 표면은 뚜렷한 입자성장이 관찰되지 않았다. 550°C에서도 일부 입자성장이 관찰되나 뚜렷한 입자성장은 관찰할 수 없었으며, 비교적 불균일한 형태를 나타내었다. 이와같은 미세구조는 pe-

rovskite 단일상이 형성되었던 650°C에서 매우 치밀하고 균일한 형태로 발전되었고 대부분의 입자들은 0.1~0.3 μm 정도의 균일한 크기를 가지고 있었으며, grain boundary 영역에서의 제 2상 또한 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 박막의 미세구조가 열처리온도에 따라서 변화하며, 650°C까지는 열처리온도가 높을수록 rounder한 boundary를 형성한다는 것을 입증한다. 그러나, 제 2상이 생성되었던 750°C의 열처리에서는 입자들이 상대적으로 크게 성장하고 있었으나 극부적으로 과대 입자들이 성장해 있음을 관찰할 수 있고 표면이 다소 불균일한 형태로 치밀하지 못한 구조를 나타내었다. 이는 앞서 분석한 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 6은 촉매를 사용하지 않고 제조한 PbTiO₃ 박막 표면의 미세구조이다. 450°C에서 열처리한 박막은 극부적인 bloating 현상과 precipitates를 동반하는 매우 불균일한 형태이며, 입자크기도 충분히 성장하지 못하고 있음을 나타낸다. 550°C에서는 bloating 현상과 precipitates를 관찰할 수 없었지만 입자들은 여전히 불충분한 성장을 나타내고 있었으며 제 2상이라고 여겨지는 일부

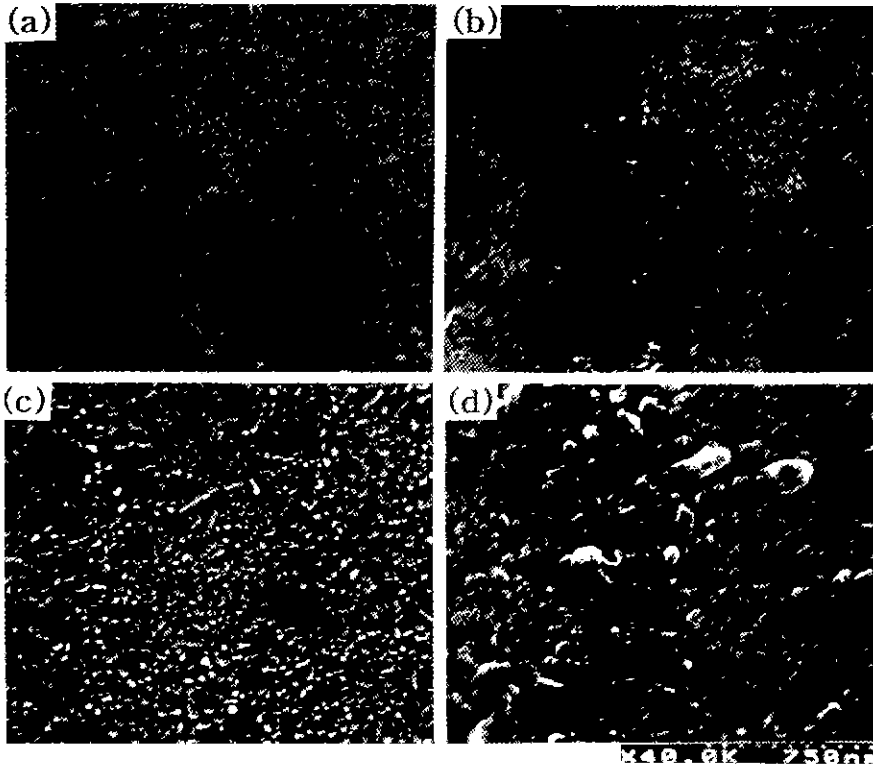


Fig. 6. Scanning electron micrographs of no catalyzed catalyzed PbTiO_3 thin films as a function of annealing temperature.
(a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C

입자들이 응집되어 전반적으로 불균일한 미세구조를 나타내었다. HNO_3 산성촉매를 사용했을 때 균일한 미세구조를 나타내었던 650°C에서도 촉매를 첨가하지 않았을 경우에는 상당히 균질도가 저하되었으며 550°C에 비해서 입자의 균일성은 조금 향상되었으나 치밀하지 못한 구조와 입자들이 부분적으로 응집되어 있는 형태를 관찰할 수 있었다. 750°C의 고온에서는 향상되었던 균일성 자체가 붕괴되어 입자들의 응집은 더욱 심해졌으며, 일부 제 2상이라고 여겨지는 입자들이 석출됨을 나타내었다. 또한 상당히 커다란 기공들이 두드러지게 나타났으며 표면 미세구조의 불균일성이 심화되어 현저한 물성저하를 나타내리라고 생각되었다.

Fig. 7은 NH_4OH 염기성촉매를 사용한 경우로 450°C에서는 앞의 두 경우와 마찬가지로 뚜렷한 입자성장은 관찰되지 않았으나, 상대적으로 미세한 기공들이 많이 관찰되고 있으며 열처리온도가 점차로 증가할 수록 균일한 크기의 고른 입자성장보다는 전반적으로 과대 응집된 입자들이 두드러진 형태를 나타내었다. 미세구조의

균일성 자체는 무촉매의 경우보다는 다소 나아졌으나 HNO_3 산성촉매를 사용한 경우보다는 상당히 떨어짐을 관찰할 수 있었다. 이와같이 촉매의 첨가유무가 박막 표면의 미세구조에 전반적으로 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이는 근본적으로 sol의 가수분해 및 중축합반응 차이에 의한 gel화 거동에 기인한 결과로서, HNO_3 산성촉매를 첨가한 경우에는 열처리시 선형구조를 갖는 분자들의 제배치가 용이하여 치밀하고 균일한 크기의 입자들로 성장하지만, 무촉매와 NH_4OH 촉매를 사용한 경우에는 3차원 망목구조를 형성하여 gel이 rigid해지고 분자들의 제배치가 방해를 받게되어 입자의 불균일성이 심화되는 것으로 생각된다. 이와같은 박막의 미세구조는 유전특성과 밀접한 관련이 있으며, Desu 등^{15,16)}에 의하면 강유전체 박막의 유전특성은 박막의 두께에 상관없이 결정입자들의 균일성 및 크기에 영향을 받는다고 보고한 바 있다. 특히, 결정입자 크기(grain size) 및 균일성은 강유전체의 분역구조를 변화시켜 유전특성에 변화를 주게 되는데, 임계크기 이하의 작은

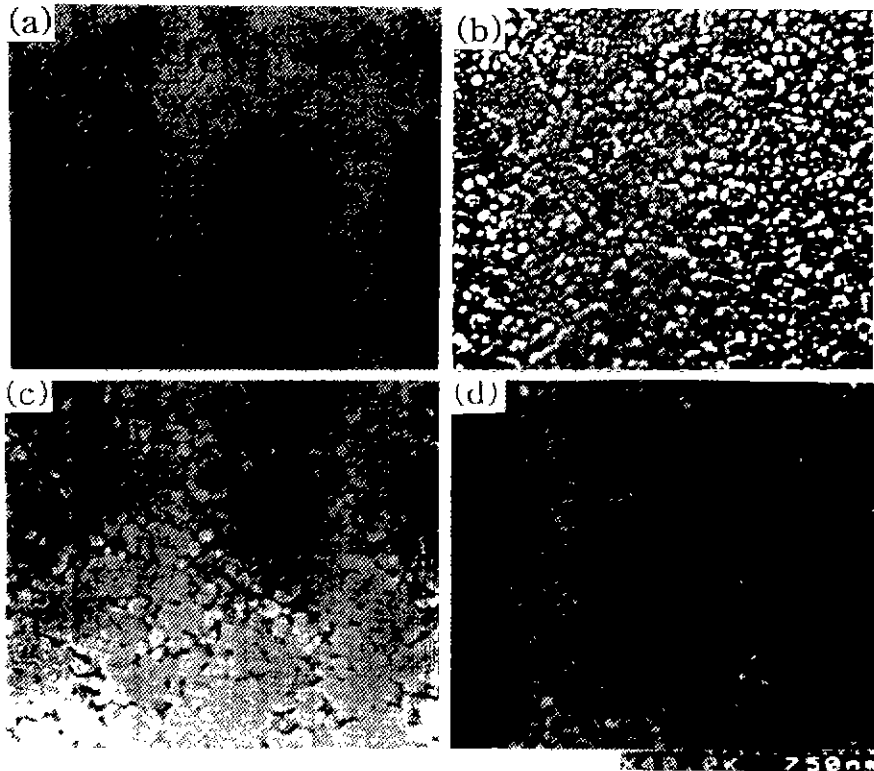


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the NH₄OH catalyzed PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.
 (a) 450°C, (b) 550°C, (c) 650°C, (d) 750°C

입자들이나 과대 성장한 입자들은 유전특성을 현저히 감소시킨다. 이상의 결과에서, Si/SiO₂/Pt 기판위에 제조한 PbTiO₃ 박막에는 HNO₃ 산성촉매의 사용이 가장 적합한 것으로 나타났으나, 세 경우 모두 750°C 이상의 고온에서는 사용이 제한됨으로써 개선해야 될 문제점으로 드러났다. PbTiO₃는 최근 PZT나 PLZT 박막의 제조시에 seed 및 buffer layer로서의 역할이 증대되고 있으며 이들 박막들의 열처리 온도는 PbZrO₃의 높은 핵 생성 및 핵 성장에너지로 인해 700°C 이상의 고온이 될 수 있기 때문에 이 온도 이상에서의 물성 저하는 PbTiO₃의 응용 확대에 있어서 반드시 고려되어야 할 문제점이라고 할 수 있다. 또한, Si/SiO₂/Pt 기판을 사용했을 때에는 sol의 물성증진만으로는 한계성이 있기 때문에 기판과 박막간의 반응을 제어하여 기판의 안정성을 도모하고, 이로인해 제 2상의 억제 및 미세구조를 증진시킬 수 있는 방안의 설정이 불가피 하다고 하겠다.

3.3. PbTiO₃ 박막의 조성분석

Fig. 8은 Pb 휘발이 두드러 졌던 750°C에서의 계면상태와 반응 및 확산정도를 알아보기 위하여 AES로 depth profile한 결과이다. AES 분석은 미세구조 분석시 가장 우수한 특성을 나타내었던 HNO₃ 촉매를 사용한 박막을 사용하였다. Depth profile에서 볼 수 있듯이 계면반응이 상당히 진행되어 있음을 알 수 있다. Pt 전극층이 두꺼움에도 불구하고 Pb가 Pt 전극계면을 통해 깊이 확산되어 있으며 Ti 또한 Pb와 마찬가지로 Si 기판 부근까지 확산되었다. 그러나, Pb의 경우 Ti와 비교해 볼 때 Pt 전극층으로의 확산 정도가 비슷함에도 불구하고 처음부터 정량적으로 상당히 부족한 양상을 나타내고 있는데 이는 Pb가 기판으로의 확산뿐만 아니라 박막 외부로 상당량 휘발되었음을 의미한다. 또한, 특이한 것은 기판 재료인 Si 원소가 PbTiO₃ 박막내부로 확산되어 나오고 있음이 관찰되었는데 이로인해 생성되는 비정질의 Pb-silicate는 박막의 특성을 현저히 감소시키는 것으로 보고¹⁷⁾되고 있다. 이로부터 SiO₂ 층은 고온에서 계면을 통한 확산이나 반응을 방지하는 완충층으로서의 역할을 충분

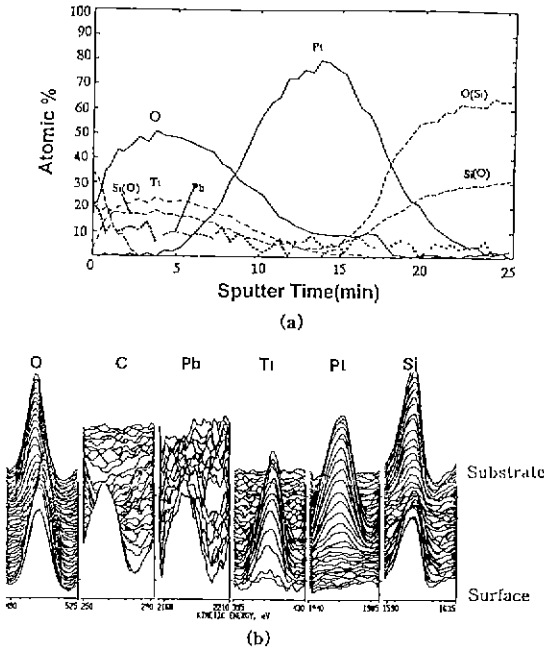


Fig. 8. AES depth of the PbTiO₃ thin film heat-treated at 750°C.
 (a) AES depth profile, (b) 3D montage spectra

히 수행하지 못하는 것을 알 수 있다. 이와같은 반응은 결과적으로 계면의 불안정성을 유발하게 되어 확산에 따른 조성비의 불일치를 가속화하게 되고 미세구조 및 상전이에도 심각한 영향을 미치게 되며 crack 발생의 원인으로 작용하기도 하기 때문에 전반적인 박막의 물성저하를 야기시킬 것으로 판단된다.

3.4. PbTiO₃ 박막의 유전특성 평가

Fig. 9와 10은 Si/SiO₂/Pt 기판위에 제조된 PbTiO₃ 박막의 1 MHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실의 450°C에서 750°C까지 열처리온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 박막의 유전상수는 세가지 경우 모두 일반적으로 650°C까지는 열처리온도가 높아짐에 따라서 증가하는 경향을 보이다가, 750°C에서는 급격하게 감소함을 관찰할 수 있었다. X-선 분석과 미세구조 관찰에서 가장 우수한 결과를 나타내었던 HNO₃ 산성촉매를 사용한 경우의 PbTiO₃ 박막의 유전상수는 450°C에서 48, 550°C에서는 88로 비교적 낮은 값을 나타내었으며, 순수한 perovskite 단일상과 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었던 650°C에서는 170으로 급격한 증가를 나타내었다. 그러나, 700°C부터는 오히려 유전상수가 100으로 감소하였으며, 750°C에서는

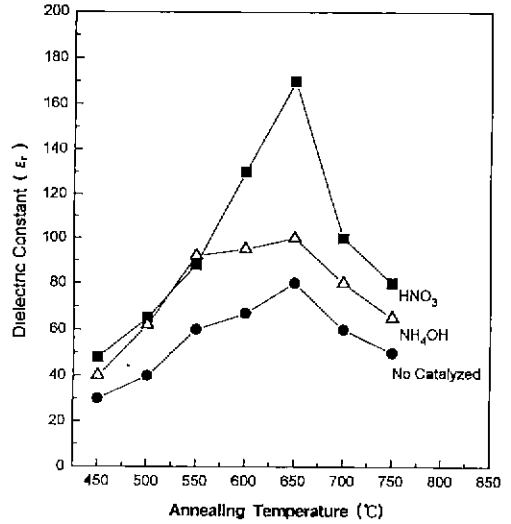


Fig. 9. Room temperature dielectric constant of the PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

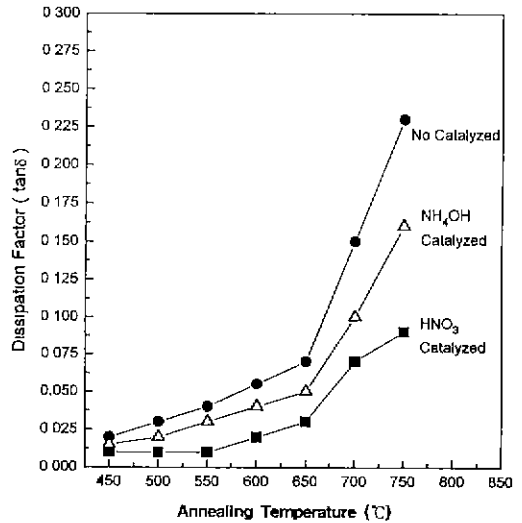


Fig. 10. Tangent δ of the PbTiO₃ thin films as a function of annealing temperature.

이보다 더 낮은 값인 70을 나타내었다. 이러한 경향은 촉매를 사용하지 않은 경우나 열기성 촉매인 NH₄OH를 사용한 경우도 유사하였으나 촉매를 사용하지 않았을 때가 가장 특성이 떨어짐을 알 수 있었다. 일반적으로 유전상수는 결정입자들의 크기 및 균일성, 계면반응과 제 2상의 생성에 강한 영향을 받는다³¹⁾. 이 경우도 입자의 성장 및 미세구조가 SEM 사진의 결과에서 처럼

550°C까지는 불균일하지만 650°C에서는 잘 발달된 미세 구조를 보이는 것과 경향성이 일치하여 유전특성이 크게 증가하는 것으로 생각된다. 그리고, 750°C의 고온에서는 X-선 회절분석 결과와 조성분석에서 확인된 것처럼 계면을 통한 반응, Pb의 휘발에 따른 조성 불일치 및 전극의 기능저하 때문에 유전특성이 현저히 감소하는 것으로 사료된다. 전극과의 계면반응에 크게 영향을 받는 유전손실은 HNO₃ 산성촉매를 사용했을 때, perovskite 단일상을 형성하지 못하고 입자의 성장을 관찰할 수 없었던 550°C까지는 0.01 이하로 낮은 값을 나타내었으나 고온으로 갈수록 급격하게 증가하여 750°C에서는 0.09의 높은 값을 나타내었다. 이러한 경향 역시 세가지 경우가 모두 비슷하였으며 촉매를 사용하지 않았을 때의 유전손실이 0.23으로 가장 높음을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

금속 알콕사이드와 DEA를 착체로서 사용하여 Si\SiO₂\Pt 기판위에 제조한 PbTiO₃ 박막의 특성에 있어서 여러가지 종류의 촉매가 미치는 영향에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 순수한 perovskite 단일상은 염기성 촉매를 사용했을 때가 550°C로 가장 빨랐으며, 산성촉매와 촉매를 사용하지 않았을 때에는 650°C가 되어야 형성되었다.

2. 유전특성에 영향을 미치는 표면 미세구조는 HNO₃ 산성촉매를 사용하였을 때가 가장 우수하였으며, PbTiO₃ 박막의 유전특성은 세가지 경우 모두 비슷한 경향을 나타내었으나 가장 우수한 특성을 나타내었던 HNO₃ 산성촉매를 사용한 경우, 순수한 perovskite 단일상과 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었던 650°C에서 유전상수 170, 유전손실 0.03 이하의 비교적 우수한 특성을 나타내었다. 그러나, 750°C 고온에서는 계면을 통한 반응, Pb의 휘발에 의한 조성의 불일치 및 전극의 기능저하로 인하여 유전상수 70, 유전손실 0.09 이상으로 급격한 물성 저하를 나타내었다.

3. 고온에서의 물성저하의 원인을 분석하고자 AES로 depth profile을 한 결과, 750°C에서는 Pb의 휘발 및 확산이 급격하게 일어남을 알 수 있었으며 기판재료인 Si 원소가 PbTiO₃ 박막내부로 확산되어 있음을 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and Applica-

2. L.H. Parker and A.F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64 Mb and 256 Mb DRAM," *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 17-26 (1990)
3. M.H. Francomb, "Ferroelectric Films and Their Devices Application," *Thin Solid Films*, **13**, 413-433 (1972).
4. J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246**, 1400 (1989).
5. S.H. Kim, C.E. Kim and Y.J. Oh, "Preparation of PbTiO₃ Thin Films Using an Alkoxide-Alkanolamine Sol-Gel System," *J. Mater. Sci.*, **30**, 5639-5643 (1995).
6. T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki and T. Yonezawa, "Surface Morphology of Lead-based Thin Films and Their Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5196-5200 (1994).
7. D.C. Bradley, R.C. Methrotra and D.P. Gaur, Metal Alkoxide, Academic Press, New York & London, 1978.
8. Y. Takahashi and K. Yamaguchi, "Dip-Coating Conditions and Modifications of Lead-Titanate and Lead-Zirconate Films," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3950-3955 (1990).
9. S.H. Kim, "Preparation of Pb-based Ferroelectric Thin Films and Effect of Buffer Layer by Sol-Gel Spin Coating Method," Ph. D. Thesis, Yonsei Univ. (1995).
10. N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami, "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 67-71 (1991).
11. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65-76 (1988)
12. S.H. Kim, H.K. Han, C.E. Kim and Y.J. Oh, "Preparation of PbTiO₃ Thin Films Using Metal Alkoxide and Diethanolamine Complexing Agent," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(5), 499-504 (1994).
13. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel-Glass: I. Gelation and Gel Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 345 (1987).
14. 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).
15. I.K. Yoo, S.B. Desu and J. Xing, "Corelations among Degradations in Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 165-177 (1993).
16. S.B. Desu, C.H. Peng and P.J. Schuele, "Size Effects in Sputtered PZT Thin Films," MRS Spring Meeting (1990).
17. C.S. Hwang, "Deposition of Pb-based Perovskite Thin Film Using MOCVD," Ph. D. Thesis, Seoul National Univ. (1993).