

Sol-Gel법에 의한 PZT박막 제조에서 완충층의 영향

김종국, 박지련, 박병옥

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

Effect of buffer layers on preparation of Sol-Gel processed PZT thin films

Jong-Kuk Kim, Ji-Ryun Park and Byung-Ok Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat'l University, Taegu 702-701, Korea

요 약 졸-겔법을 이용하여 PZT박막을 제조하였다. 출발물질로는 Pb-acetate trihydrate, Zr-normal propoxide 와 Ti-isopropoxide를 사용하였으며, 용매로는 2-Methoxyethanol 과 iso-propanol을 사용하였다. 기판에 따른 Pb 이온 및 Si 이온의 확산을 고찰하기 위해 bare Si와 열산화된 SiO₂/Si 그리고 산화된 기판 위에 졸-겔 spin-coating법으로 TiO₂를 입힌 TiO₂/SiO₂/Si 기판을 사용하였다. 박막의 치밀화 및 기판과의 접착상태는 SEM을 이용하였고, 상생성 온도는 XRD, 그리고 Pb 이온 및 Si 이온의 확산 정도는 ESCA를 사용하였다. 기판으로 bare Si 및 SiO₂/Si를 사용한 경우, 700°C에서 perovskite상을 얻을 수 있었으며, SiO₂/Si기판을 사용하여 Si의 막으로의 확산을 다소 방지할 수 있었다. TiO₂/SiO₂/Si기판을 사용한 경우, 500°C에서 perovskite상을 얻을 수 있었고, Pb 이온 및 Si 이온의 확산을 방지할 수 있었다.

Abstract PZT thin films were fabricated by the Sol-gel method. Starting materials used for the preparation of the stock solution were Pb-acetate trihydrate, Zr-normal propoxide and Ti-isopropoxide. 2-Methoxyethanol and iso-propanol were used for solution. For studying the diffusion of Pb ion into the substrates, we used bare Si substrate, SiO₂/Si substrates which was produced by thermal oxidation and TiO₂/SiO₂/Si which was mad by Sol-gel method. Densification and adhesion of thin films were observed by SEM. Phase formation of thin films and diffusion of Pb ion

into the substrate were examined by XRD and ESCA, respectively. In the case of bare Si and SiO₂/Si substrate, we obtained the perovskite phase at 700°C and restricted a little the diffusion of Si ion into the film with SiO₂ buffer layer. In the case of TiO₂/SiO₂/Si, perovskite phase were obtained at 500°C and the diffusion of Pb ion and Si ion were restricted.

1. 서 론

Pb계 강유전체 박막에는 PbTiO₃(PT)[1], Pb(Zr, Ti)O₃(PZT)[2], (Pb, La)(Zr, Ti)O₃(PLZT)[3] 등이 있다. 이 중 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막은 강유전성, 초전성, 압전성이 좋은 물질로서 optical waveguide, optical switch, SAW(Surface Acoustic Wave) Transducer, 비휘발성 메모리인 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 등에 이용된다[4-7]. 강유전체 박막을 제조하는 방법으로는 스퍼터링법[8], MOCVD법[9], laser ablation법 및 졸-겔법 등이 있다. 이 중 졸-겔법은 화학 조성을 맞추기가 용이하고 저온 소성이 가능하며, 복잡한 장치가 필요 없어 적은 비용이 들고 넓은 면적에 균일한 막을 얻을 수 있다. 또한 광학용으로 이용하기 위해 곡율이 있는 기판에도 coating을 할 수 있어 많은 각광을 받고 있다. 졸-겔 공정은 우선 알콜 용매에 금속 알콕사이드를 이용하여 polymerizable solution을 제조한 다음, 용액을 희석 및 부분 가수분해하여 spinning 이나 dipping을 이용하여 기판위에 증착하는 방법이다. Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ 세라믹스는 조성에 따라 전범위에 걸쳐 완전 고용체를 이루며, 특히 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃(이하 PZT)조성에서 우수한 유전 및 압전 특성을 나타낸다. 따라서 목표 조성을 Zr/Ti≅52/48로 하여 졸-겔법으로 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(X≅0.52)박막을 제조하였다. 특히 Pb가 주성분인 박막에서는 Pb가 기판 내로 확산되어 들어가거나 기판과의 반응을 일

으켜 Pb silicate층이 형성되기 때문에 강유전성을 저해하는 현상을 발생한다. 이를 제어하기 위해 기판으로 bare Si 및 완충층[10,11]으로 SiO₂ 및 TiO₂/SiO₂를 입힌 것을 사용하여 PZT 박막 제조시 Pb가 기판내로의 확산 정도와 열처리 온도에 따른 미세구조 및 형성상의 변화 등을 관찰하였다.

2. 실험 방법

PZT 박막을 제조하기 위한 coating용 졸의 출발 물질로는 Pb acetate[Pb(OAc)₂·3H₂O], Ti-iso-propoxide(이하 TIP)와 Zr-normal-propoxide(이하 ZNP)를 사용하였으며, 용매로는 2-Methoxyethanol을 사용하였다. Pb-acetate trihydrate는 10 wt%과량 첨가하여 용매인 2-methoxyethanol에 용해시켜 120°C에서 1시간동안 증류하여 부착된 수분을 증발시켜 제거한 후 Pb-acetate를 만들었다. 그리고 ZNP와 TIP는 수분에 매우 민감하여 공기 중의 수분과 빠르게 반응하므로 수분과의 반응을 억제하기 위해 glove box내에서 공정을 행하였으며, ZNP와 TIP는 52/48 몰비를 칭량하여 iso-Propanol(이하 i-PrOH)에 희석하였다. 희석 시킨 용액에 착화제로 diethanolamine을 사용하였다. ZNP와 TIP가 혼합된 용액을 Pb가 용해된 용액과 섞어 교반을 하여 120°C에서 2시간 refluxing을 한 후 부분가수분해를 위해 물을 첨가하였다. 이 때 물을 그대로 첨가하면 국부적으로 빠른 반응

이 일어나 물과 닿는 부분이 gelation되므로 물을 i-PrOH에 희석시켜 천천히 적하였다. 다음 단계로 박막의 균열 방지를 위해 DCCA 인 Ethylene Glycol (이하 EG)을 첨가하여 최종용액을 제조하였다. PZT졸의 coating에 사용된 기판 Si-wafer(100)과 Si를 열산화법에 의해 1100°C에서 1시간 산화시킨 SiO_2/Si , 그리고 산화된 기판위에 졸-겔 spin-coating 법으로 TiO_2 를 입힌 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 를 사용하였다. 기판 위에 PZT박막은 제조된 stock solution을 48시간 숙성시킨 후 0.2 μm 의 주사기 필터로 여과하여 기판표면 전체에 흘리고 1분간 적심을하여 3000 rpm에서 30초간 회전시켜 coating하였다. 이렇게 해서 얻은 막은 80°C와 400°C의 hot plate에서 각각 3분간 baking을하여 잔존 유기물들을 제거하였다. 원하는 두께의 박막은 coating과 baking을 수회 반복하여 제조하였다. 막막 제조 후 결정화 및 상생성 온도는 XRD를 이용하였으며, 박막의 표면 및 단면 상태는 SEM을 사용하였고, 막의 두께와 막 전체의 조성 및 막과 계면에서의 확산 정도는 ESCA를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

졸을 spin-coating법에 의해 coating하기 위해서는 적당한 점도와 rheology특성을 가져야 한다. 막이 전체적으로 균일하기 위해서는 졸이 Newtonian거동을 보아야 한다. 본 실험에서 제조된 PZT 졸의 점도를 측정된 결과 이상적인 rheology 특성을 가지고 있으며, 졸의 점도는 2-3cps로 20일 정도는 점도의 변화가 없었으므로 coating용 졸로 적합함을 알 수 있었다.

Fig. 1은 PZT 졸을 겔화시켜 건조한 분말

의 열처리 온도에 따른 FT-IR 분석 결과이다. 80°C에서의 분석 결과를 보면 3400cm^{-1} 부근의 흡수 peak은 물과 알콜에 의한 O-H 신축 진동 peak이다. 1550cm^{-1} 부근은 acetate의 COO에 의한 C-O 신축 진동 peak이며, 1440cm^{-1} 에 나타난 흡수 Peak는 C-H의 stretching에 의한 것이다. 이 외에 많은 작은 흡수 Peak들은 유기물에 의한 Peak이고, 500cm^{-1} 부근에 약하게 금속결합에 의한 peak가 보인다. 열처리 온도를 높여감에 따라 유기물에 의한 peak들은 감소하고 금속결합 peak가 남아 있으나 다른 온도의 peak들과 비교해 볼 때 유기물의 연소가 거의 일어난 것으로 보인다. 이후 700°C에서는 대기 중에 존재하는 수분이 흡착된 약한 흡수 peak이 3400cm^{-1} 부근에서 보이고 있으며 500cm^{-1} 부근에서 아주 크고 날카로운 금속결합 peak이 관찰된다.

Fig. 2는 PZT 건조 겔의 TG-DTA분석 결과이다. 100°C 부근에서 약한 흡열 peak가

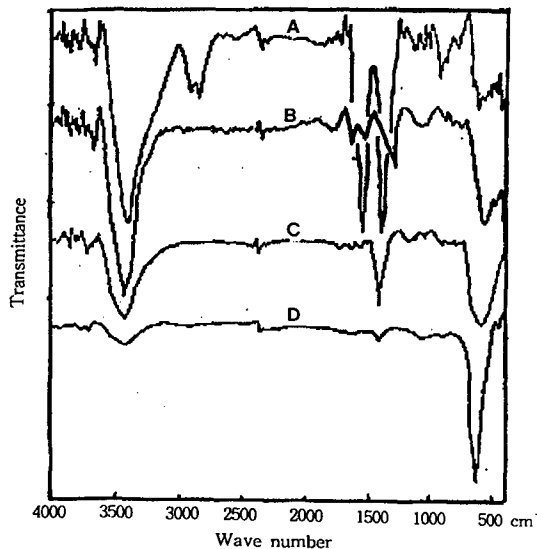


Fig. 1. FT-IR spectra of PZT Gel annealed at various temperatures of (A) 80°C, (B) 400°C, (C) 500°C and (D) 700°C for 30 min.

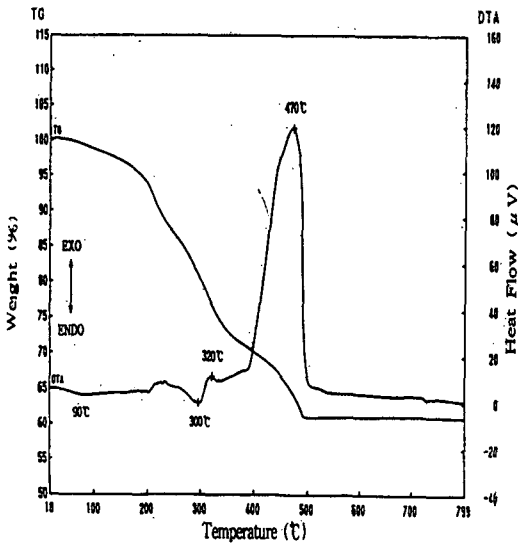


Fig. 2. TG-DTA analysis of PZT dried Gel.

보이며 약간의 질량감소가 있는데 겔을 건조하는 과정에서 수분이 거의 증발했기 때문에 큰 질량감소는 보이지 않는 것으로 생각된다. 300°C부근에서의 약한 흡열 peak는 용매의 휘발에 의한 것이며, 320°C의 발열 peak는 유기물의 연소에 의한 것이다. 470°C부근의 큰 Peak는 착화제인 diethanolamine의 금속과 강한 결합이 떨어지며 연소될 때 나타나는 peak이며, 이때 질량 감소가 급격히 일어나는 것을 볼 수 있고, 비정질에서 결정질로 바뀌는 상전이 온도에 의한 발열 peak는 겹쳐진 것으로 생각된다.

Fig. 3은 기판으로 bare Si를 사용하여 증착한 PZT박막의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 500°C에서는 비정질상과 pyrochlore상이 혼재하다가 530°C에서부터 perovskite상이 형성되기 시작하여 700°C에서 PZT 박막의 perovskite단일 상을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 bare Si 기판 위에 PZT를 10회 coating후 700°C에 30분간 열처리할 박막을

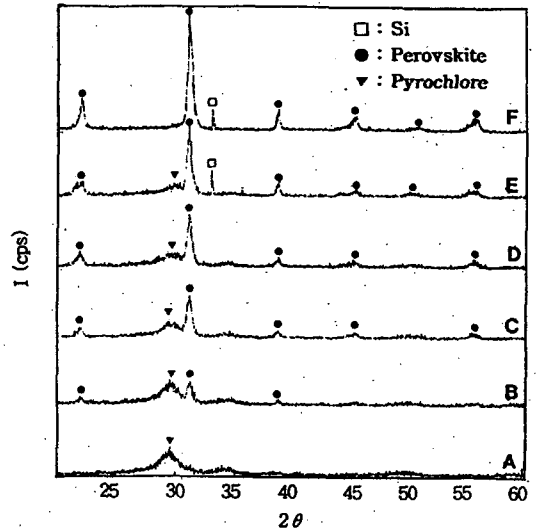


Fig. 3. XRD patterns of PZT thin films on bare Si substrate annealed at various temperatures of (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 550°C, (D) 600°C (E) 700°C and (F) 800°C for 30 min.

SEM으로 관찰한 표면 및 파단면의 미세구조 사진이다. 표면 사진을 보면 입자성장이 매우 균일하게 이루어졌고 막의 치밀화 역시 상당히 진행된 것을 볼 수 있으며, 입자의 평균 크기는 10 μm내외로 관찰되어진다. 입계에 존재하는 부분적인 검은 점들은 열처리 과정에서 잔류 유기물들의 연소에 의해 생긴 것들로 생각되어진다. 파단면은 시편 지지대를 35° tilt시켜서 관찰한 사진으로 막과 기판사이의 접착이 좋지 못한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 완충층으로 SiO₂층을 열산화시킨 기판을 이용하여 10회 coating한 PZT박막의 열처리 온도에 따른 XRD결과를 나타낸 것으로 PZT/Si의 XRD결과와 크게 차이가 없음을 볼 수 있고 700°C에서 pyrochlore상이 없는 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 700°C에서 30분간 열처리한 시편

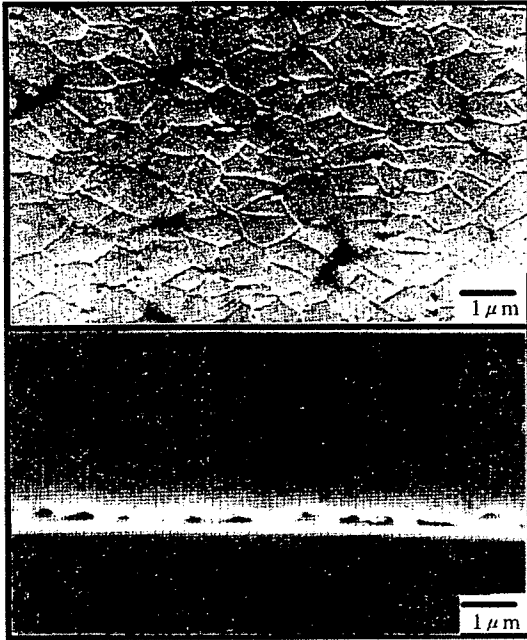


Fig. 4. SEM photograph of PZT thin film on bare Si substrate annealed at 700 °C for 30 min.

의 표면과 파단면 사진이다. 표면은 bare Si 기판위에 증착된 박막과 비교해 볼 때 막의 치밀화 정도는 오히려 줄어들었으며 XRD data와 같이 생각해볼 때 grain의 성장에 의한 치밀화가 이루어지지 않아도 상은 생성됨을 알 수 있다. 파단면의 사진을 보면 역시 앞의 Fig. 4와 별 차이가 없음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Si기판을 열 산화시킨 후 그 위에 졸-겔법으로 TiO_2 를 3회 coating하여 800°C에서 30분간 열처리한 것을 기판으로 사용하여 제조한 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 나타내었다. PZT/Si, PZT/ SiO_2 /Si에 비해 완충층으로 TiO_2 / SiO_2 를 쓴 경우 perovskite 합성 온도는 500°C로 현저히 낮아졌다. 480°C에서와 500°C에서는 상합성 정도가 매우 크게 차이가 나는데 이는 TiO_2 완충층의 영향이라 생각된다.

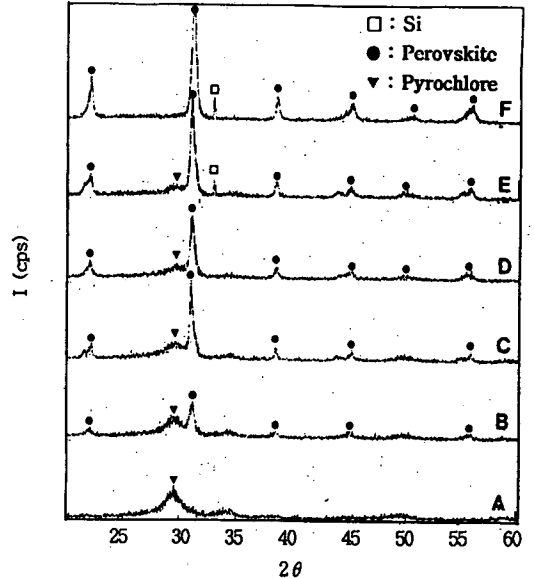


Fig. 5. XRD patterns of PZT thin films on SiO_2 /Si substrate annealed at various temperatures of (A) 500°C, (B) 530°C, (C) 550°C, (D) 570°C, (E) 600°C and (F) 700°C for 30 min.

Fig. 8은 SEM에 의한 표면과 파단면 사진으로, 표면사진에서는 PZT/Si, PZT, SiO_2 /Si 시편과는 다르게 grain의 성장이 균일하지 않음을 볼 수 있다. 이 원형 grain을 EDX로 분석해 보았으나 조성이 막 전체 조성과 같음을 볼 수 있다. 이로써 원형 입자는 조성 불균일 등에 의해 생긴 비정상 입자가 아니며 500°C의 낮은 열처리 온도에서 perovskite 단일 상을 얻기는 했으나 grain이 완전히 성장하지 못한 치밀화 이전 단계로 생각된다. 파단면의 사진을 보면 PZT/Si, PZT/ SiO_2 /Si 시편과는 달리 막의 접착이 아주 균일하게 되었음을 알 수 있다.

Fig. 9(a)는 bare Si 기판위에 PZT를 2회 coating해서 700°C, 30 min 열처리한 시편의 ESCA depth profile한 결과로서 표면에서부

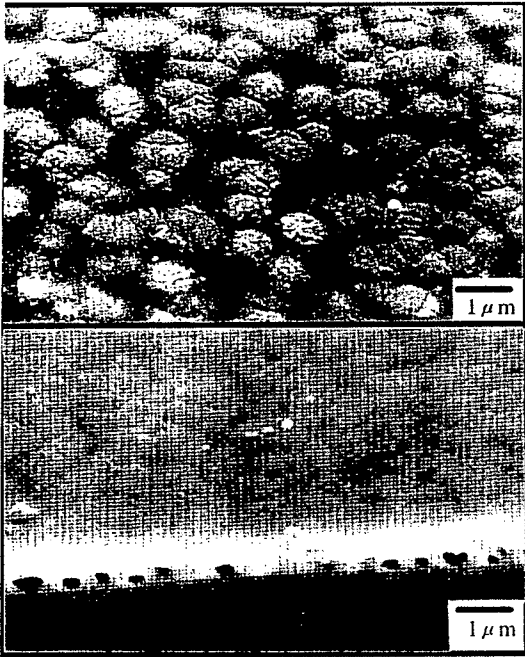


Fig. 6. SEM photograph of PZT thin film on SiO₂/Si substrate annealed at 700°C for 30 min.

터 기판까지의 깊이에 따른 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 Si가 PZT막으로 확산되어 온 것이 보이며 Pb는 PZT막과 Si 기판에 상관없이 전 범위에 걸쳐 일정한 농도를 가진다. 이 결과로부터 Pb는 확산속도가 빠름을 알 수 있고, Ti와 Zr은 sputter time이 15 min까지는 양이 많으나 그 이후에는 일정한 농도를 가지며 기판 내부에 확산되어 들어갔음을 볼 수 있다. O의 경우 앞쪽에는 PZT에 결합된 산소의 농도이며 Si농도 표시 선과 겹치는 부분에서는 Pb, Zr, Ti의 양이 적은 것으로 봐서 미량의 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃의 형태로 결합하고 있으며 나머지 양의 O는 Si와 결합해 SiO₂층을 이룸을 볼 수 있다. Fig. 9(b)는 Pb와 Si의 상호확산을 막기 위해 SiO₂층을 열산화법에 의해 제조하여 완충층으로 쓴 결과로, (a)의 결과와 비교해 볼 때

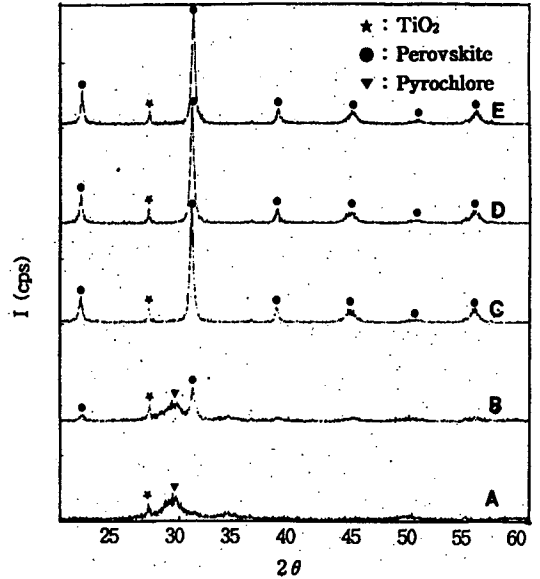


Fig. 7. XRD patterns of PZT thin films on TiO₂/SiO₂/Si substrate annealed at various temperatures of (A) 450°C, (B) 480°C, (C) 500°C (D) 550°C and (E) 600°C for 30 min.

Si의 표면으로의 확산정도는 많이 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 정량 수치를 보는 것이 아니라 동일한 줄로 시편을 만들었기 때문에 전체 들어간 Pb, Zr, Ti의 양은 같을 것이라는 가정 하에 PZT/Si의 시편은 Si의 농도 표시 선이 Pb, Zr, Ti보다 농도가 많은 곳에 위치하고 있으나, PZT/SiO₂/Si의 Si 농도 표시 선은 40 sputter time 이전까지는 Zr, Ti보다 농도가 낮게 표시되어 있으므로 상대치를 비교해 알 수 있다. SiO₂를 완충층으로 쓴 결과 Si의 표면으로의 확산을 조금은 제어할 수 있었으나 Pb의 기판내부로 확산은 bare Si 기판을 썼을 때와 별 차이가 없음을 알 수 있다. Fig. 9(c)는 기판으로 TiO₂/SiO₂/Si를 사용한 것으로, PZT박막의 열처리 과정에서 Pb와 산소가 확산하여 이미 형성된 TiO₂가 부분적으로 PbTiO₃로 전이되고 있음을 알 수