Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 8, No. 3 (1998) 468-473

Sol-gel법으로 제조한 PLT 박막의 seeding layer 도입에 의한 배향 특성

김종국, 김철기, 김재남, 박병옥
경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

Orientational characteristics of PLT thin films with seeding layer prepared by sol-gel method

Jong-Kuk Kim, Chul-Gi Kim, Jae-Nam Kim and Byung-Ok Park
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat'l University, Taegu 702-701, Korea

요 약 Sol-gel법을 이용하여 $PbTiO_3$에 La을 10 mol% 도핑한 박막을 bare Si(100)-wafer 위에 스핀 코팅법을 이용하여 제조하였다. 제조된 박막의 열처리 온도에 따른 결정화 거동을 살펴보고, 씨앗층(seeding layer)을 도입하여 박막의 미세구조 및 배향성을 SEM과 XRD로 관찰하였다. 씨앗층 없이 일반적으로 제조된 박막의 경우는 우선 배향성을 나타내지 않았으나, 씨앗층을 도입한 경우에는 씨앗층의 두께 및 열처리 시간에 따라 막의 배향성이 달라졌다.

Abstract Lanthanum (10 mol%)-doped lead titanate (PLT) thin films were fabricated on bare Si (100) substrate using the sol-gel spin-on process. Effect of seeding layer on the crystal structure, microstructure, film orientation of films were studied by SEM and XRD. In the case of thin films without seeding layer didn't showed preferred orientation. However, preferred orientation of thin films with seeding layer varied with the thickness and heat-treatment time of seeding layer.

1. 서 론

강유전체 재료는 유전성, 압전성, 초전성 및 광전성 등의 우수한 전기적, 광학적 특성을 가지고 있어, nonvolatile random access memory devices pyroelectric infrared detectors, optical switches 등에 사용되어진다[1]. 특히 PT와 La가 첨가된 PT 박막은 높은 초전 계수와 상대적으로 낮은 유전 상수값을 가지고 있어, 초전 센스 재료로 각광받고 있다[2]. 강유전체 박막을 제조하는 방법으로는 sputtering[3] 및 CVD[4] 그리고 sol-gel법[5] 등이 있으며, 이중 sol-gel법은 조성 조절이 용이하고, 넓은 면적의 박막 제조가 가능하며, 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있어, 박막 제조에 유용한 방법으로는 많은 연구가 되어지고 있다. 그러나 재료의 독특한 특성을 나타내는 배향 박막의 제조에 있어서는 sputtering이나 CVD법의 경우 원자들이 한층씩 증착되기 때문에 배향성 박막의 형성이 용이하나, sol-gel법의 경우에는 원하는 두께의 박막을 얻기 위해 다층 코팅된 무기질 박막을 제조 후 최종 열처리를 통하여 박막을 결정화시키는 방법으로 배향성 박막 형성이 쉽지 않다. Sol-gel법에 의한 배향성 박막에 대한 보고로는 Pt/Ti/SiO_2/Si나 MgO와 같은 배향된 기판과의 격자 일치에 의한 방법[6,7]과 건조 온도의 조절에 의한 (100) 및 (111) 배향[8], sol의 숙성에 의한 방법[9] 및 씨앗층의 도입[10] 등과 같은 방법들이 보고되어 있다.

본 실험에서는 sol-gel법에 의하여 $PbTiO_3$에 La을 10 mol% 도핑한 $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4})O_3$(x=0.1) [이하 PLT 10] 박막을 제조하여 열처리 온도에 따른 결정화 거동 및 씨엇층을 도입하여 씨앗층의 두께 및 열처리 시간에 따른 PLT10 박막의 우선 배향 특성 및 미세구조 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 $PbTiO_3$에 La을 10 mol% 도핑한 PLT 10 박막을 제조하기 위하여 출발물질로 Pb acetate trihydrate[$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$]와 La acetate[$La(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$)], Ti isopsropoxide[$Ti(C_3H_7O)_4$]를 사용하였으며 용매로는 2-methoxyethanol을 이용하였다. Fig. 1에 PLT sol의 제조공정을 나타내었다. Pb acetate trihydrate와 La acetate를 용매인 2-me-

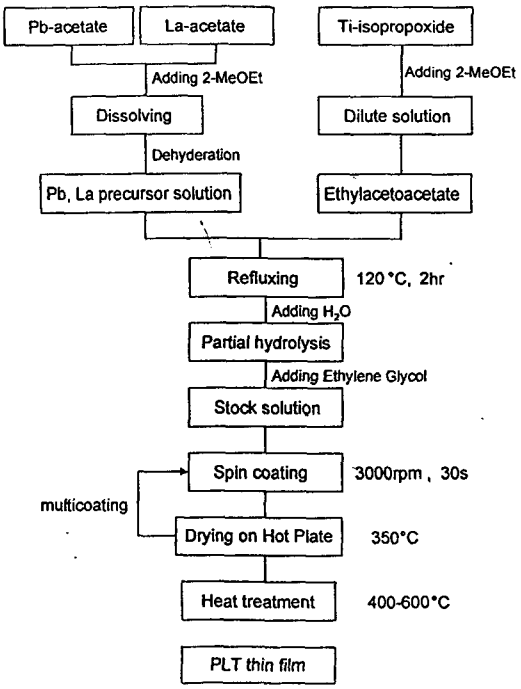

Fig. 1. Experimental procedure of PLT thin films.

thoxyethanol에 용해시켜 120℃에서 3시간 동안 증류시켜 부착된 수분을 제거하여 Pb, La precursor solution을 제조하였다. Pb acetate trihydrate는 5 wt% 과량 첨가하여 열처리 과정 중에서 Pb의 휘발에 의한 조성 불균일을 방지하였다. Ti isopropoxide를 2-methoxyethanol에 희석시킨 용액에 chelating agent인 EAcAc(ethylacetoacetate)를 첨가하여, Pb, La precursor solution과 섞어 120℃에서 2시간 refluxing을 한 후 부분 가수분해를 위해 물을 첨가하였다. 박막의 균열 방지를 위해 DCCA(Drying Control Chemical Additive)인 Ethylene Clycol(EG)을 첨가하여 최종 sol을 제조하여 24시간 숙성시킨 후 사용하였다. 기판으로 Si(100)-wafer를 사용하였으며, 세척된 기판 위에 제조된 졸을 적하시켜 1분간 wetting을 한 다음 3000 rpm에서 30초간 회전시켜 코팅, 350℃의 hot plate에서 5분간 건조하여 잔존 유기물을 제거하였다. 이상의 공정을 수회 반복하여 원하는 두께의 박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편은 로를 열처리 온도로 유지시킨 후 빠르게 시편을 넣어 열처리를 수행하는 직접삽입법(direct insertion method)으로 400~600℃의 온도에서 열처리를 하였다. 본 실험에 사용된 씨앗층은 PLT10의 같은 조성을 택하였다. 먼저 PLT10 stock solution을 Si(100)-wafer 위에 적하한 후 스핀 코팅하여 350℃의 hot plate에서 건조 후 600℃의 로에서 1, 10, 30분으로 열처리 시간을 다르게 하여 씨앗층을 제조하였다. 또한 씨앗층의 두께는 코팅 횟수를 1, 2, 3회로 달리하여 제조하였다. 제조된 씨앗층 위에 코팅과 건조를 다시 8회 반복하여 열처리함으로써 최종 박막에 미치는 씨앗층의 영향을 고찰하였다.

제조된 sol의 결합상태와 건조시킨 gel 분말의 열처리 온도에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여 TG-DTA (Rigaku사, TG-DTA 8078G2)를 이용하여 관찰하였다. 박막 제조 후 열처리 온도에 따른 박막의 결정화 거동은 XRD(Macscience사, M03-XHF)를 사용하였으며, 박막의 표면 및 단면의 미세구조는 SEM(JEOL사, JSM-5400)을 사용하였고, 막 전체의 조성은 AES(VG 301F)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 제조된 0.2 M의 PLT10 코팅용액을 90℃에서 건조한 분말의 DAT/TG 분석 결과이다. 승온속도를 10℃/min으로 하고 공기분위기에서 측정하였다. 90℃ 부근에서 나타난 약한 흡열 피크는 건조 후 gel 내부에 남아 있던 수분 및 알코올류의 휘발에 위한 것이며, 230℃, 290℃, 330℃ 부근의 발열 피크는 유기물의 분해에 의한 것으로 급격한 질량 감소가 보인다. 그리고 450℃에서 나타나기 시작한 500℃ 부근의 큰 발열 피크는 비정질 상태에서 결정상으로 바뀌는상전이에 기인하는 피크로 생각된다.

Fig. 3은 Bare Si 기판 위에 PLT sol을 10회 코팅한 후 박막의 열처리 온도에 따른 결정상 생성을 XRD로 관찰한 것이다. 400℃에서 1시간 열처리 한 박막의 경우는 amorphous상으로 존재하다가 450℃에서부터 결정화를 나타내는 perovskite상의 피크들이 나타나기 시작하여 600℃에서는 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다.

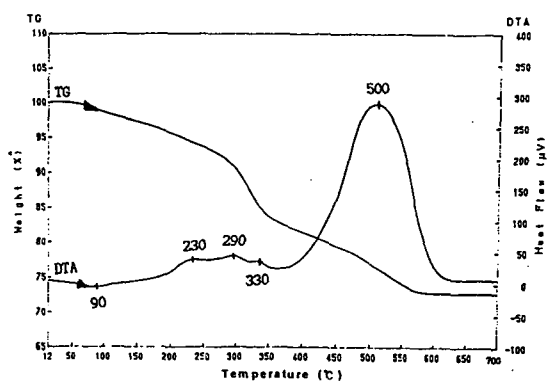

Fig. 2. TG-DTA analysis of PLT dried gel.

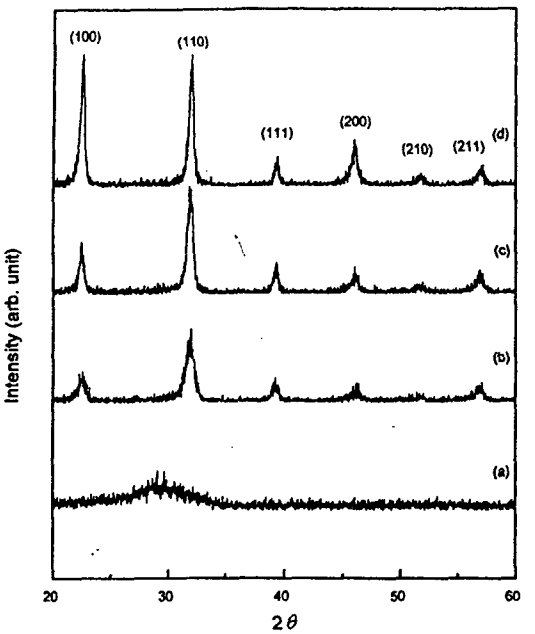

Fig. 3. XRD patterns of PLT10 thin films fired at (a) 400℃, (b) 450℃, (c) 500℃ and (d) 600℃ for 1 hr.

Fig. 4는 PLT10 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 각각의 온도에서 1시간 열처리한 박막을 45° tilt시켜서 관찰한 표면과 파단면의 SEM 사진이다. 위의 XRD 분석결과와 마찬가지로 400℃에서 열처리한 박막은 아직 결정화가 이루어지지 않은 비정질상이었으며, 열처리 온도가 증가할수록 결정상인 perovskite 상이 형성되기 시작하여, 600℃에서 열처리한 박막에서는 균일한 perovskite 결정립으로 구성된 박막이 관찰된다.

전체적으로 박막과 기판 사이의 adhesion이 좋았으며 막 표면에서 어떠한 crack이나 pore 등은 관찰되지 않았다. 박막의 기판 사이의 adhesion이 좋았으며 막 표면에서 어떠한 crack이나 pore 등은 관찰되지 않았다. 박막의 미세구조는 유전특성과 밀접한 관련이 있으며, Kim 등[11]의 보고에 의하면 pyrochlire상을 많이 함유하는 시편의 경우는 perovskite 상으로 이루어진 시편에 비해서 유전장수와 P-E 이력특성(hysteresis)의 포화분극 값이 현저하게 작게 나타남을 보고하였다. 위의 SEM 사진에서 살펴본 바와 같이 제조된 PLT10 박막의 경우에는 막의 물성에 악영향을 미칠 수 있는 pyrochlore 상은 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 PLT10 박막의 두께에 따라서 성분함량의 변화를 알아보기 위하여 스퍼터링 시간을 분당 12 nm로 측정하여 Auger depth profile을 한 결과이다. 측정에 사용된 시편은 bare Si기판위에 PLT10 sol을 4회 코팅

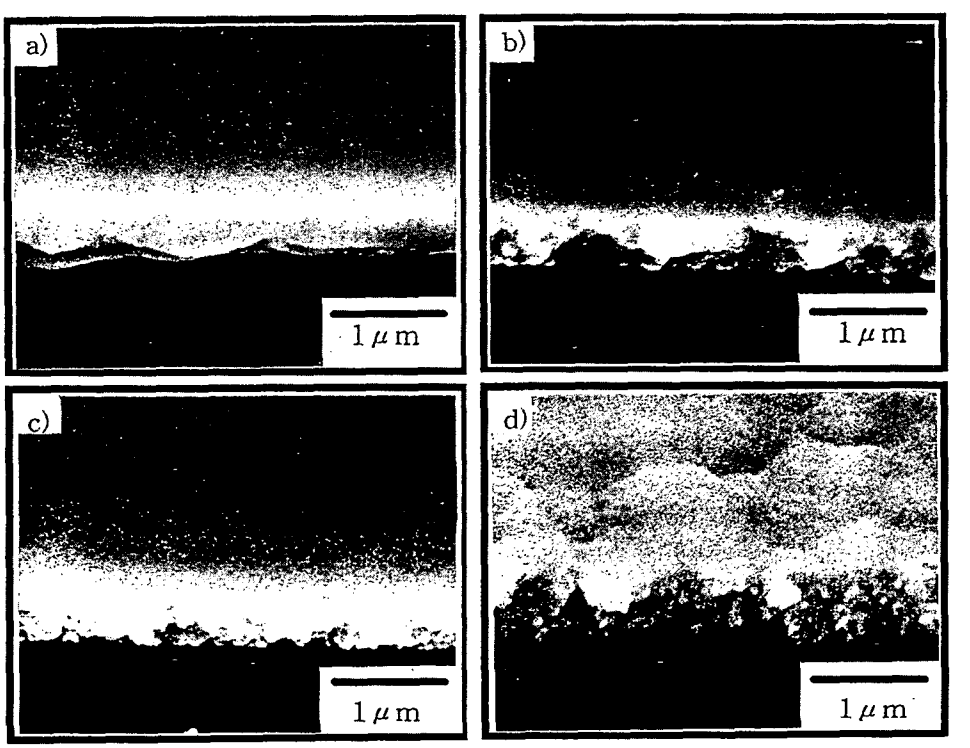

Fig. 4. SEM images of PLT10 thin films fired at (a) 400℃, (b) 450℃, (c) 500℃ and (d) 600℃ for 1 hr.

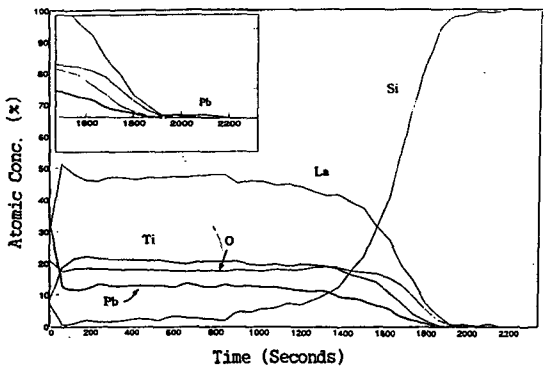

Fig. 5. Auger depth profile analysis of the PLT10 thin film fired at 600℃ for 30 min.

하여 600℃에서 30분간 열처리를 행한 것이다. (Pb,La)TiO_3에 해당하는 Pb, La, Ti, O 각 성분은 박막의 전체 두께에 걸쳐 균일하게 분포하고 있었으나, Pb 및 Si 이온이 막과 기판내로 상호 확산되어 들어갔음이 관찰되었다.

Fig. 6은 씨앗층의 두께에 따른 XRD 변화를 나타낸 것이다. 씨앗층은 코팅과 건조를 1, 2, 3회 하여 600℃에서 열처리하였으며, 그 위에 다시 원하는 두께의 막을 얻기 위해 코팅과 건조를 8회 반복하여 최종적으로 600℃에서 1시간 열처리 한 시편을 측정한 결과이다. 씨앗층을 1회 코팅한 경우의 피크는 전체적으로 강도가 약하게 나타났다. 그러나 씨앗층이 2회 코팅된 경우에는 (100), (200) 피크의 강도가 크게 증가하는 배향 특성을 나타내었다. 그러나 씨앗층을 3회 코팅한 경우에는 2회 코팅한 것과 비교할 때 (100), (200) 피크의 강도가 다소 떨어짐을 볼 수 있다. 이것으로 씨앗층으로 사용되는 PLT10 박막의 두께가 너무 얇을 경우에는 박막이 기판 전체에 걸쳐 균일하게 형성되지 못하므로 씨앗층으로서의 역할을 하지 못하는 것으로 생각되며, 2회 코팅한 경우에는 두께 억제 효과에 의한 페로브스카이트로의 상 생성을 억제하여 최종 열처리시 표면 에너지가 상대적으로 낮은 (100) 방향으로 우선 배향된 것으로 생각된다. 반면에 두께가 너무 두꺼워지면 우선 배향성이 떨어지는 것으로 보아 씨앗층으로 역할을 할 수 있는 임계두께는 본 실험에서 약 70 nm 정도라고 생각된다.

Fig. 7은 씨앗층의 두께를 2회로 하고, 600℃에서 열처리 시간을 각각 1분, 10분, 30분으로 달리하여 제조한 씨앗층 위에 제조된 박막의 XRD 결과이다. 씨앗층의 열처리 시간을 1분, 10분으로 한 경우에는 Fig. 3에서 살펴보았던 씨앗층을 도입하지 않은 박막과 거의 유사한 경향을 나타내었으나, 30분 열처리한 박막의 경우에는 (100)방향으로 우선 배향된 피크를 관찰할 수 있었다. 이것은 씨앗층으로 사용된 PLT 박막이 1분과 10분의 짧은 시간 동안에 완전한 결정화가 이루어지지 않아 씨앗(seed)의 역할을 하지 못하는 것으로 생각되고, 30분

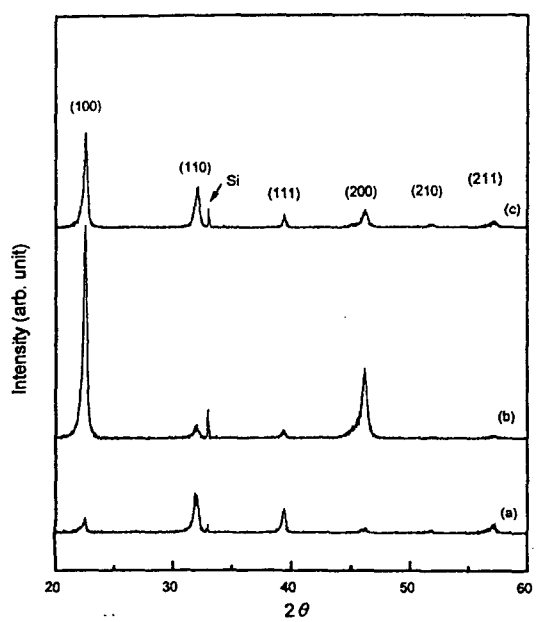

Fig. 6. XRD patterns of PLT10 thin films coated with (a) one, (b) two and (c) three seeding layer, after firing at 600℃ for 1 hr.

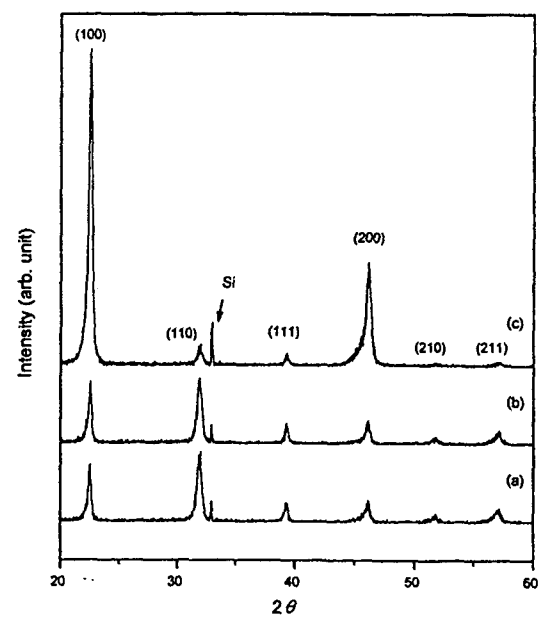

Fig. 7. XRD patterns of PLT10 films coated with two seeding layer which were fired at 600℃ for (a) 1 min, (b) 10 min and (c) 30 min, after firing 600℃ for 1 hr.

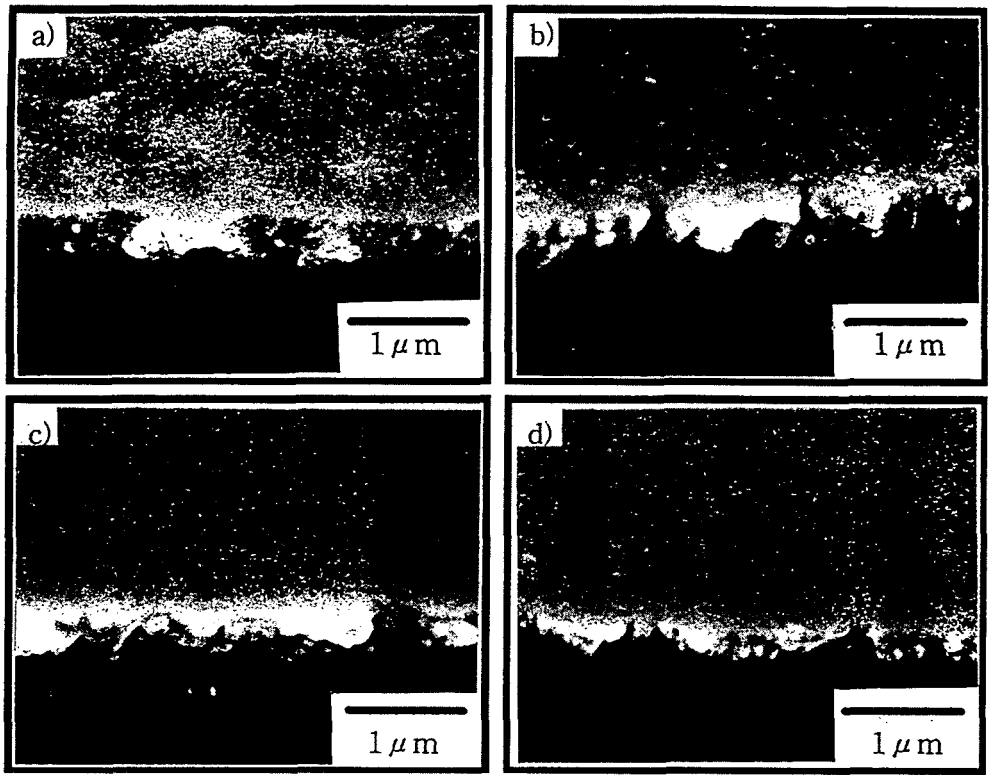

Fig. 8. SEM images of cross section of PLT10 thin films coated (a) without seeding layer and with, (b) one seeding layer, (c) two seeding layer and (d) three seeding layer after firing at 600℃ for 1 hr.

열처리된 것은 충분한 결정화가 이루어짐으로써 배향에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Fig. 8은 씨앗층을 도입한 PLT10 박막의 씨앗층의 두께에 따른 미세구조의 변화를 관찰하지 위하여 600℃에서 1시간 동안 열처리한 박막의 SEM 사진이다. 모든 박막은 45° tilt시켜서 표면과 파단면을 동시에 관찰하였다. 사진에서 보는 바와 같이 씨앗층을 1회 코팅한 (b)의 경우 부분적으로 흰 점들이 관찰되어지는 것으로 보아 표면상태가 평활하지 못함을 알 수 있으며, 반면에 씨앗층을 2회와 3회 코팅한 (c), (d)의 표면은 평활함을 관찰할 수 있다. 씨앗층을 도입하지 않은 (a)와 2회 코팅한 (b) 사진을 비교해 보면, 씨앗층을 가진 박막의 경우 결정립이 훨씬 미세함을 관찰할 수 있는데, 이는 씨앗층이 핵생성 자리를 제공(seeding effect)하게 되어 많은 수의 핵들이 생성되는 반면에, 씨앗층이 핵생성 자리를 제공(seeding effect)하게 되어 많은 수의 핵들이 생성되는 반면에, 씨앗층을 가지지 않은 PLT 박막의 경우에는 씨앗층을 가지는 박막과 비교하여 비교적 적은 수의 핵들이 형성이 되므로 씨앗층을 가지는 박막의 경우에는 많은 수의 perovskite 결정립들로 인하여 결정립 성장이 제한받게 되어 결정립 크기가 미세해진 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 일반적으로 제조한 PLT10 박막과 씨앗층을 도입한 PLT10 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

일반적으로 제조한 PLT10 박막의 XRD와 SEM 분석 결과 600℃에서 열처리한 박막의 경우 순수한 perovskite 단일상을 얻을 수 있었으며, 균일한 결정립으로 이루어져 있었으며, 박막의 두께에 따른 성분함량의 변화를 알아보기 위하여 Auger depth profile을 한 결과, 각 성분은 박막의 전 범위에 걸쳐 균일하게 분포하고 있었으며, Pb와 Si 이온이 막과 기판내로 상호 확산되어 들어갔음이 관찰되었다.

씨앗층의 두께와 열처리 시간에 따른 박막의 특성을 살펴본 결과, 600℃에서 30분간 열처리한 2회 코팅된 씨앗층을 가지는 박막에서 (100) 우선 배향성이 가장 좋게 나타났으며, 동일한 열처리 온도에서 일반적으로 제조한 박막과 씨앗층을 도입한 박막의 미세구조를 비교

해 본 결과, 씨앗층을 가지는 박막의 결정립 크기가 상대적으로 작아짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] J.-J. Shyu and K.-L. Mo, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5683.
[2] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, J. Appl. Phys. 60 (1986) 2914.
[3] H. Maiw, N. Ichinose and K. Okataki, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5136.
[4] S. Hazumi, T. Asano, M. Hattori, H. Nakashjma, I. Kobayashi and M. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5086.
[5] H. Yoshioka, J. Mater. Res. 9 (1994) 2133.
[6] M.D. Carpen and P.-P. Phule, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 153.
[7] C. Chen and D.-F. Ryder, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1495.
[8] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, Jpn. J. Appl. 33 (1994) 5155.
[9] K. Kushida, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1345.
[10] J.S. Lee, C.J. Kim, D.S. Yoo, C.G. Choi and K.S. No, Jpn. J. Phys. 34 (1995) 1947.
[11] J.M. Kim, D.S. Yoon and K.S. No, J. Mater. Sci. 29 (1994) 6599.