

Fabrication of $PbZrO_3$ thin films crystal by sol-gel processing

Kie Beom Jeon, Won Bo Kim and Se Hwan Bae

Department of physics, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received February 17, 2000)

Abstract $PbZrO_3$ precursor was prepared for the spin coating on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. Two different heat treatment methods were used and the differences were studied. One of the method is that the films were inserted into the furnace for 30 minutes and the other is that the films were annealed by rapid thermal annealing (RTA) for 1 minute at the same temperatures. We also examined the tendency of crystallization by annealing at the fixed temperature, 700°C as a function of time, namely, during 1, 10, 20, and 30 minutes, respectively. The optimum conditions for the crystallization of these films were at 550°C during 30 min. and at 700°C during 10 min. in muffle furnace and at 650°C during 1 min in RTA furnace. The best condition for making good quality grains needs 30 min. at 700°C.

Sol-Gel법에 의한 $PbZrO_3$ 박막 결정의 제작

전기법, 김원보, 배세환

동아대학교 물리학과 부산, 604-714

(2000년 2월 17일 접수)

요 약 $PbZrO_3$ 의 전구체 용액을 준비하여 spin coating법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 박막을 입힌 후 두가지 방법으로 열처리하여 $PbZrO_3$ 박막 결정의 형성을 조사하였다. 즉, 하나는 500°C, 550°C, 600°C, 650°C 및 700°C로 가열된 전기로 속에 직접 삽입하여 결정화시켰으며, 다른 한가지 방법은 동일한 온도조건하에서 급속가열방식(RTA)으로 열처리하여 박막을 결정화시켰다. 또 전기로에 삽입하여 700°C에서 1분, 10분, 20분, 30분 동안 열처리하여 시간의 변화에 따른 결정의 형성과정도 살펴 보았다. PZ 박막을 전기로에 직접 삽입한 경우 600°C에서 30분간 그리고 RTA의 경우 650°C에서 1분간 열처리 하였을 경우 결정이 형성되었고, 700°C의 전기로에 삽입한 경우에는 10분 이상의 시간이 요구되었다. 그러나 양호한 결정 grain의 형성을 위해서는 700°C에서 30분간 열처리하는 것이 4가지 열처리 시간 중 가장 좋은 것으로 나타났다.

1. 서 론

ABO₃형의 산화물인 perovskite 구조를 갖는 결정은 오래 전부터 고체물리 분야에서 많은 관심의 대상이 되어왔다. 이들 산화물 중에서 $PbZrO_3$ (PZ)는 1951년 E. Sawaguchi[1] 등에 의해 반강유전체임이 밝혀진 이후 오늘날까지 결정과 세라믹에 대하여 많은 연구가 있었으며, 이 결과 반강유전체인 PZ도 강유전체와 같이 압전효과[2]를 가지고 있음이 밝혀졌다.

Ueda 등[3]은 이 물질의 온도와 격자 상수 사이의 관계를 상당히 세밀히 조사하였으며, Curie point 근처인 약 220°C일 때 tetragonal에서 cubic으로 격자 대칭이 변화함을 밝혔다. 그후 E. Sawaguchi[4]는 T_c 근처에서 이 물질의 basic perovskite lattice를 tetragonal인 것으로 간주하여 lattice parameter의 변화를 세밀히 조사하여

T_c 이하의 tetragonal 영역에서 격자 열팽창계수가 $\beta_a = -0.05 \times 10^{-5}$, $\beta_c = 2.8 \times 10^{-5}$ 이고 T_c 이상의 cubic 영역에서 $\beta_a = 1.10 \times 10^{-5}$ 임을 밝혔다. 그리고 Ternery[5]는 온도변화에 따른 상전이를 조사하여 224°C 이하에서 pseudotetragonal, 224°C~231.1°C에서는 pseudotetragonal과 rhombohedral의 공존을, 231.1°C~234°C에서 rhombohedral 그리고 234°C 이상에서는 cubic상을 나타낸다고 보고하였다.

PZ의 결정 성장과 세라믹 제조에 관한 많은 연구[6, 7]가 이루어져 있어 잘 알려져 있으나 박막에 대한 연구는 그리 오래지 않아 흔하지 않다. 박막의 제조 방법에는 metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD), RF magnetron sputtering, thermal evaporation, electron cluster beam deposition(ICBD), laser ablation, sol-gel 법 등 여러 가지 기술들이 이용되고 있다. 이러한 방법들을 이용하여 PZ에 대해서도 박막화 하려는 시도가 최근에 나

타나면서 MOCVD법으로는 G.R. Bai[8] 등이 처음으로 epitaxial 박막을 제작하였으며, G.H. Haertling[9]은 acetate precursor solution으로 dip-coating 기법에 의해 박막을 제조하였다.

Precursor를 사용하여 박막을 제작할 때에는 후열처리과정을 거쳐 결정박막을 얻게되는데 열처리 조건에 따른 결정의 형성 과정이 조사되어 있지 않아 본 연구에서는 precursor 용액을 준비하여 spin coating법에 의해 박막을 형성하고, 열처리 시간과 온도의 변화에 따른 결정 형성의 변화를 조사하여 최적의 열처리 온도와 시간을 찾아보고자 하였다.

2. 실험

박막을 제작하기 위하여 먼저 PZ의 전구체를 만들었다. 전구체 제작 과정은 우선 lead acetate에 흡착된 수분을 제거하기 위하여 lead acetate trihydrate(Aldrich 99+)을 플라스크에 담아 125°C로 가열한 후 2-methoxyethanol(Aldrich 99.8%)를 넣어 12시간 동안 125°C를 유지하면서 증류와 환류를 반복하여 lead alkoxide를 만들었다. 이 lead alkoxide 용액에 zirconium n-butoxide(Aldrich 80 wt%)를 Pb : Zr = 1.05 : 1의 mol비가 되도록 칭량하여 2-methoxyethanol에 섞은 다음 증류와 환류를 하고 있는 플라스크에 첨가하여 12시간 동안 125°C를 유지하면서 증류와 환류를 계속하였다. 이렇게 하여 완성된 PZ stock solution에 가수분해를 하기 위하여, 저장용액과 같은 볼비로 H₂O, HNO₃, ethylen glycol을 2-methoxyethanol에 섞어 만든 용액을 저장용액과 같은 부피로 혼합하여 0.4 M PZ precursor를 만들었다. 이때 HNO₃는 촉매로서 치밀한 구조를 갖는 막을 형성하게 하고, H₂O는 가수분해 반응을 일으킨다. 그리고 ethylen glycol은 열처리를 발생시키는 균열을 막아준다.

이렇게 만든 전구체를 기판[Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)] 위에 spin coating법으로 도포하였다. 이 때 기판의 회전은 3000 rpm으로 30초간 유지하였으며, 도포된 기판은 350°C의 머플 전기로에 넣어 5분간 방치하여 유기용매를 증발시킨 후 다시 도포하는 과정을 총 5회 실시하였다. 이렇게 도포와 건조과정을 끝낸 시료를 결정화시키기 위하여 500°C, 550°C, 600°C, 650°C 및 700°C로 온도를 유지하고 있는 관상 전기로 속에 건조된 박막을 넣어 각각 30분간 열처리하여 전기로에서 온도변화에 따른 결정화 과정을 살펴보기 위한 시료 제작을 끝마쳤다. 그리고 급속가열방법(rapid thermal annealing, RTA)을 이용하여 위와 같은 온도에서 각각 1분간씩 열처리하여 열처리 온도에 따른 박막의 결정화과정을 살펴보기 위한 시료를 준비하였다. 마지막으로

700°C를 유지하고 있는 전기로에 350°C에서 건조된 박막을 각각 1분, 10분, 20분, 30분간 삽입하여 전기로에서 열처리 시간에 따른 박막의 결정화를 조사하기 위한 시료를 제작하였다.

이렇게 제작한 세 그룹의 박막의 결정화를 XRD(X'pert, Phillips, Cu K α 1)로 조사하였다. 박막의 회절 spectrum을 얻기 위하여 입사빔의 glancing angle은 5°로 고정하고 2 θ 를 15°~65° 범위까지 측정하였으며, 이때 가속전압은 40 kV이고, 전류는 50 mA로 하였다. 그리고 온도 및 시간의 변화에 따른 박막의 표면 형상의 변화를 살펴보기 위하여 AFM(PSIA사의 AUTOPROB CP)를 사용하였고, 결정의 grain을 관찰하기 위하여 SEM(HITACHI, S-4200) 분석을 하였다.

3. 결과

Fig. 1은 500°C, 550°C, 600°C, 650°C 및 700°C로 가열된 전기로 속에 박막 시료를 직접 삽입하여 각각 30분간 열처리하여 얻은 박막 결정들의 XRD 결과를 나타낸다. Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 500°C에서 열처리한 시료는 perovskite상의 결정이 형성되지 않았고, 550°C에서부터 PZ의 결정을 나타내는 peak가 나타나고 있다. 그리고 이들은 모두 (200) 면의 peak가 가장 강하게 나타난다.

XRD 회절의 결과에서는 550°C 이상의 온도에서는 모두 양호한 박막의 결정을 형성하는 것으로 나타났으므로, 결정 형성에 따른 표면의 모양을 AFM으로 조사하였다. 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 Fig. 2(a)의 경우에는 결정이 형성되지 않아 처음 coating한 박막

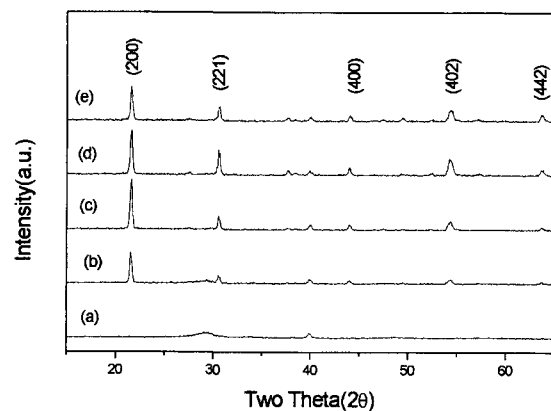


Fig. 1. XRD of PbZrO₃ thin films for annealing temperature by furnace (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C.

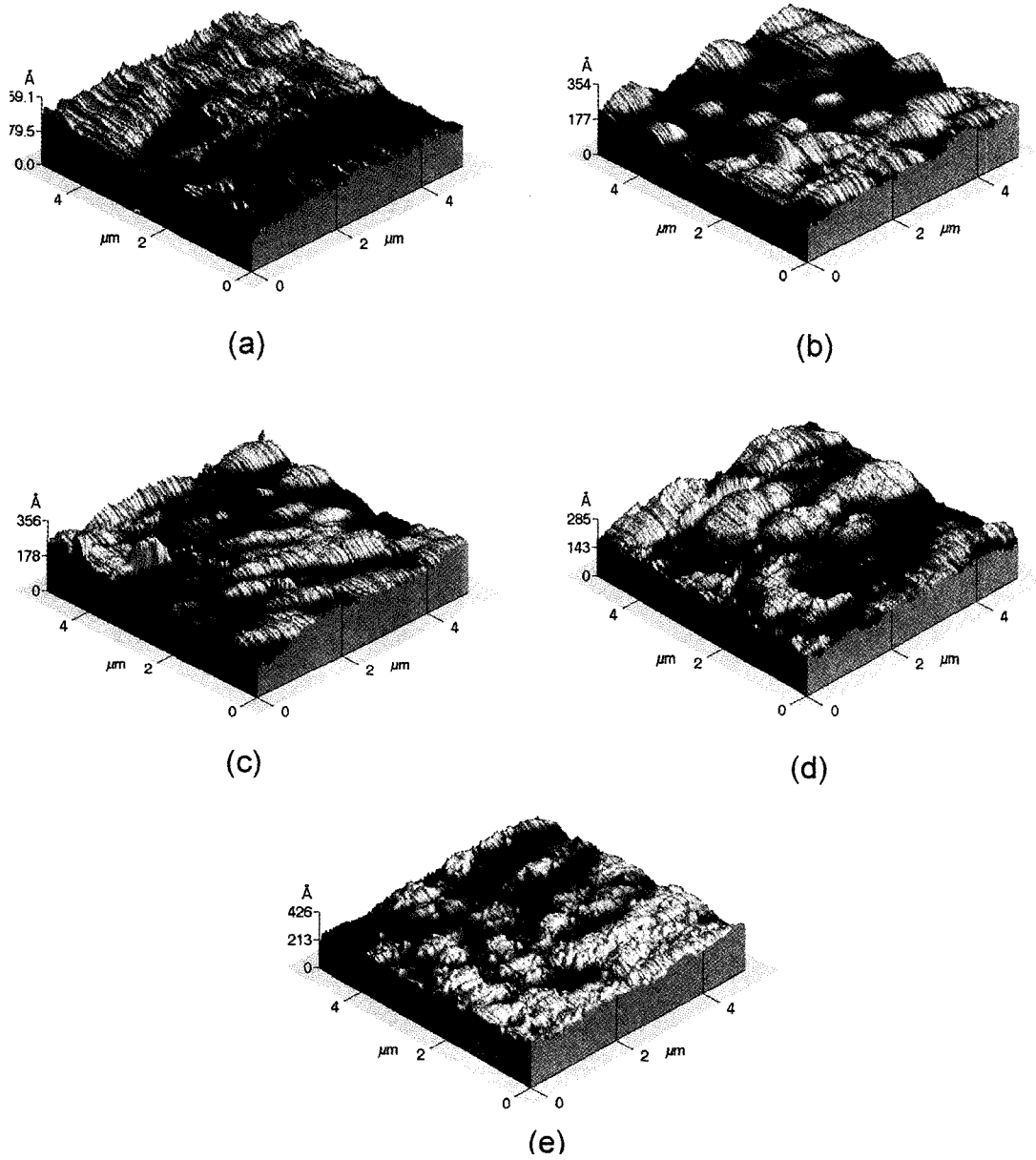


Fig. 2. AFM surface morphology of PbZrO₃ thin films for annealing temperature by furnace (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C, (e) 700°C.

상태와 유사하여 결정의 grain을 확인할 수가 없다. 이는 XRD에서 살펴본 것과 같이 결정이 형성되지 않았음을 나타낸다. 그러나 550°C에서부터는 grain이 형성되어, 이 grain들의 집합체가 모여 작은 덩어리를 이루고 있다. 이 결과로 XRD 회절에서 PZ 결정의 peak가 나타나고 있다.

Fig. 3은 박막 결정의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. 550°C에서 열처리한 시료의 경우 XRD 회절에서는 결정을 형성한 peak가 나타나고 AFM

관찰에서 grain들의 집합체가 형성된 것이 보이나, Fig. 3 (a)에서 SEM으로 관찰한 표면사진에서는 grain의 모양이 나타나 있지 않다. 그러나 SEM의 단면사진에서는 아주 작은 grain이 관찰되고 있다. 이 작은 grain들에 의하여 XRD 회절의 peak가 나타난 것이다. 또 600°C에서 열처리된 시료도 유사한 결과를 나타내고 있으나 Fig. 3(b)의 표면사진에서는 비교하기 어려우나 단면사진에서는 550°C에서 나타난 것보다 큰 grain이 형성되었음을 알 수 있다.

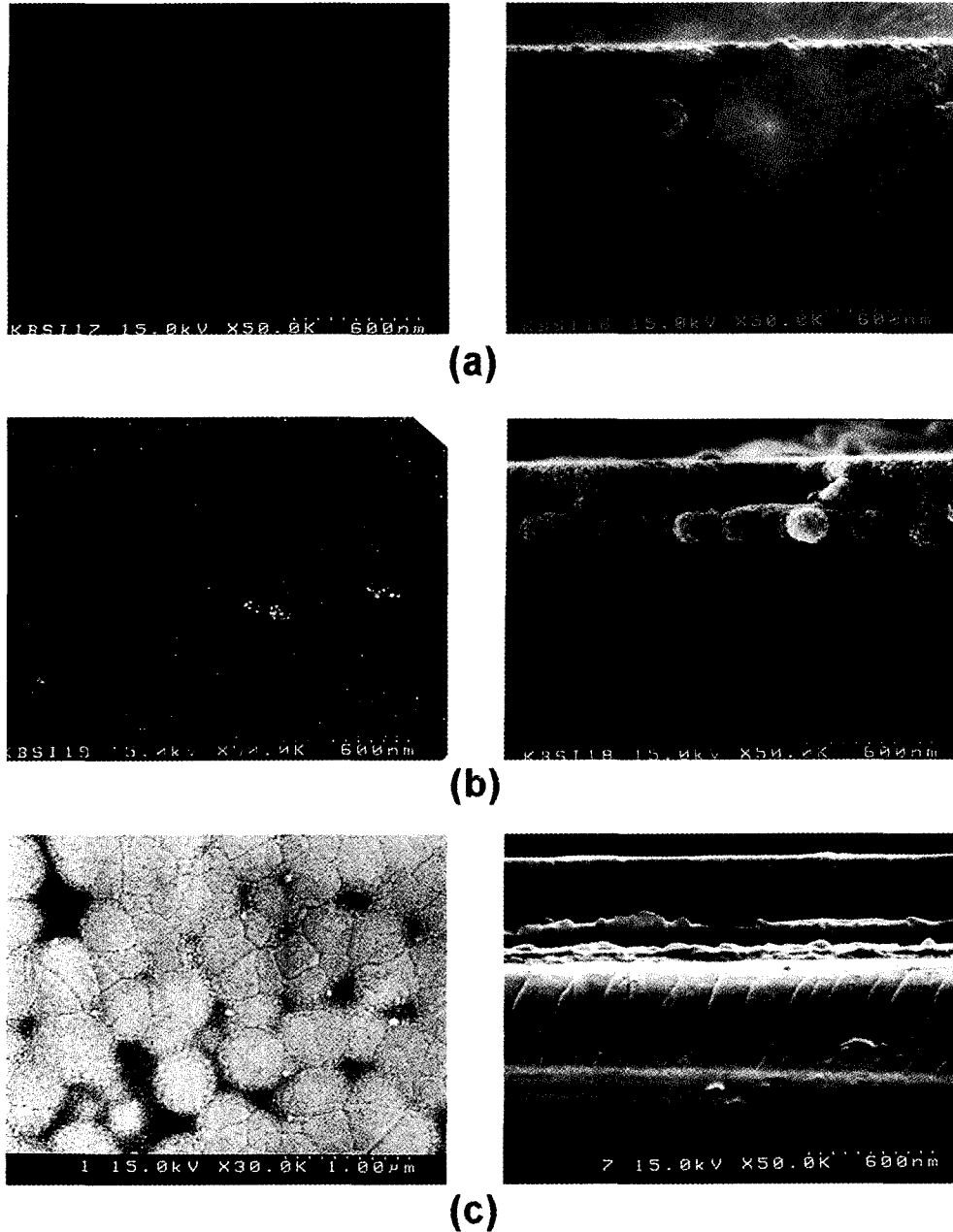


Fig. 3. SEM morphology of PbZrO_3 thin films for annealing temperature by furnace (a) 550°C, (b) 600°C, (c) 700°C.

그러나 700°C에서 열처리한 Fig. 3(c)에서는 표면에서도 grain이 관찰되었으며, 단면에서는 grain들이 크게 형성된 사이의 공간에 작은 알갱이들이 박혀 있는 모양을 하고 있다.

급속가열방법으로 동일한 온도조건에서 1분간 열처리하여 제작한 시료들의 XRD 회절 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 500°C에서 열처리한 시료의 XRD 회절 결과는 결정형성에 의한 peak가 나타나지 않았다. Fig. 4(a)에

서와 같이 열처리 온도가 550°C에서는 박막의 결정이 형성되지 않고 perovskite상이 형성되기 전의 낮은 온도에서 생성되는 pyrochlore상의 형성을 2θ가 약 30° 근처에서 확인할 수 있다. Fig. 4(b)와 같이 600°C에서 박막에 결정이 형성되기 시작하였으며, 박막의 주 성장 방향은 <200> 방향으로 나타남을 알 수 있다. 그러나 600°C에서도 완전한 perovskite상이 되지 않고 부분적으로 pyrochlore상의

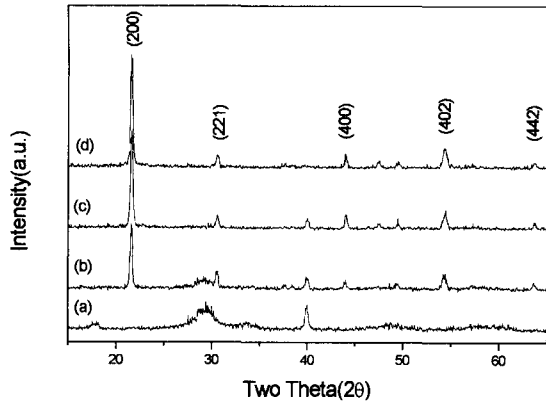


Fig. 4. XRD of PbZrO₃ thin films for annealing temperature by RTA (a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 700°C.

존재를 2θ가 약 30° 근처에서 확인할 수 있다. 650°C의 이상의 온도에서 열처리한 박막은 pyrochlore상은 사라지고 완전한 perovskite상을 형성하고, 700°C에서는 650°C 보

다 (200)면의 방향으로의 성장이 더 뚜렷이 나타나고 있음을 회절강도의 변화에서 확인할 수 있다.

전기료에 직접 삽입하여 결정을 형성시켰을 때는 600°C에서 pyrochlore상의 생성 없이 perovskite상의 형성을 확인하였으나, RTA에 의하여 열처리할 경우에는 열처리 온도가 600°C에서 pyrochlore상이 존재하고 있었다. pyrochlore상은 perovskite상이 생성될 충분한 에너지를 얻지 못하였을 경우에 생성되는 것으로 같은 600°C에서 열처리하였어도 RTA의 경우에는 1분이라는 시간은 박막 표면을 결정화시키기 위한 복사에너지를 전달시키기에는 부족한 시간이다. 그리고 전기료에 직접 삽입한 경우에는 30분 동안 가열되었으므로 박막을 결정화시키는데 충분한 시간이다.

RTA에 의해 형성된 결정 박막의 표면을 AFM으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서도 앞에서 논의한 것과 같이 전기료에 직접 삽입한 것과 같은 결과를 얻었다. 500°C와 550°C에서 열처리한 Fig. 5(a), (b)에서는 결정이 형성되지 않아 박막 시료 표면에서 grain들의 형성을 관찰할 수 없었다. 그러나 600°C에서 열처리한 시

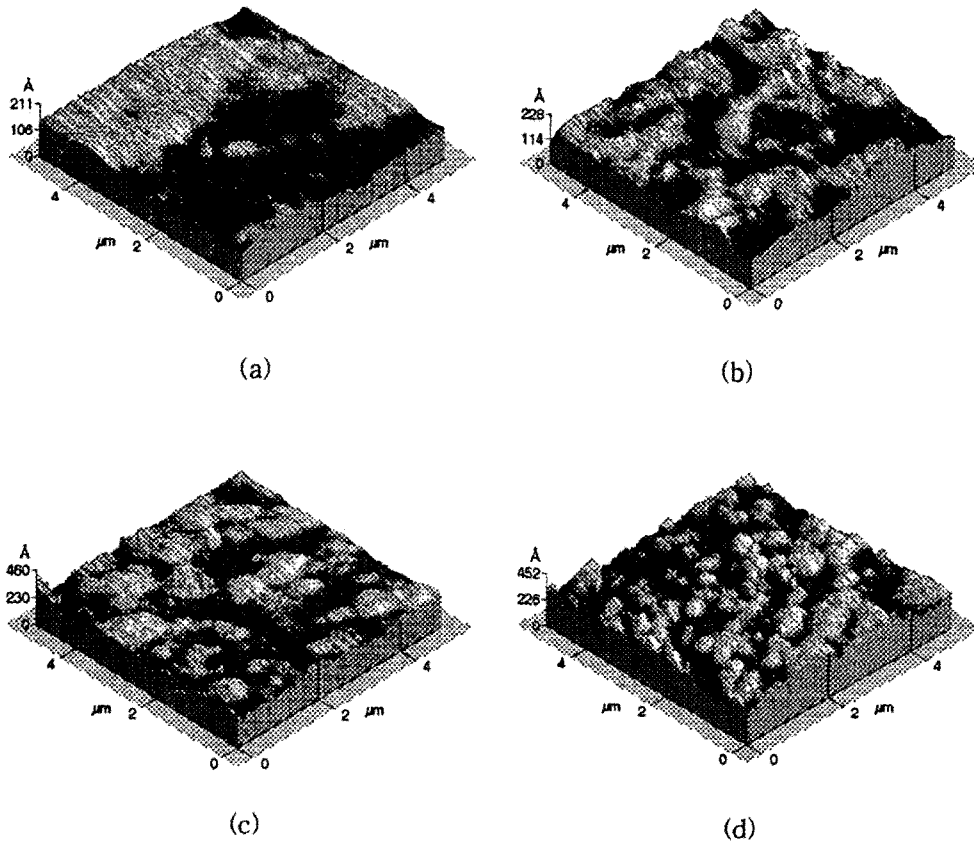
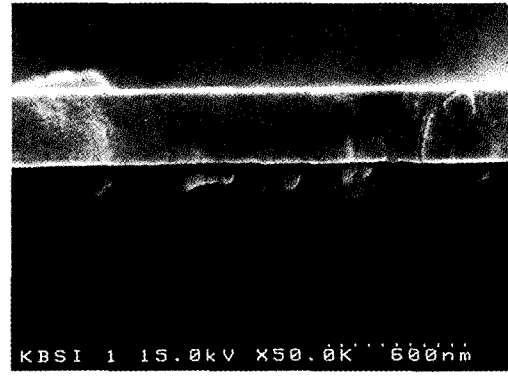
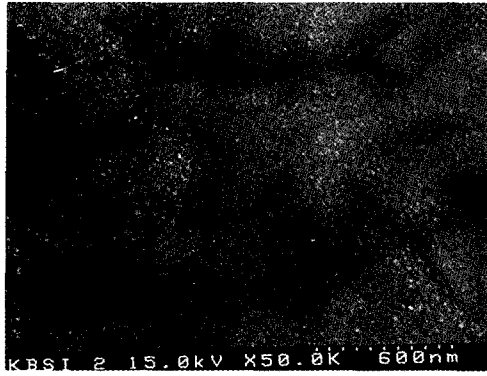


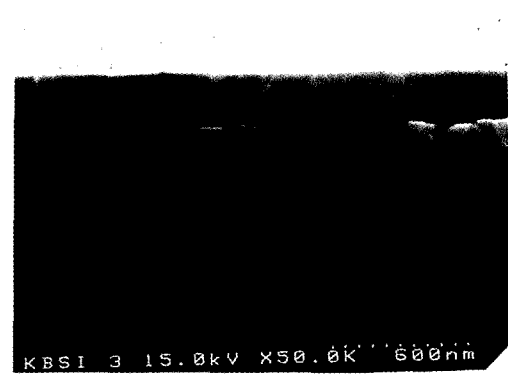
Fig. 5. AFM surface morphology of PbZrO₃ thin films for annealing temperature by RTA (a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 700°C.

료를 나타내는 Fig. 5(c)부터 결정을 형성하면서 만들어지는 grain들의 모임에 의한 덩어리들이 관찰되기 시작하였다.

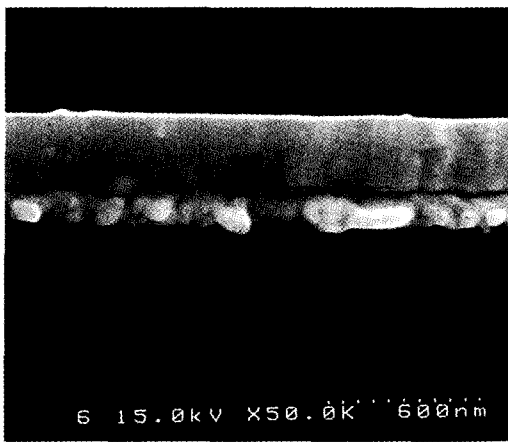
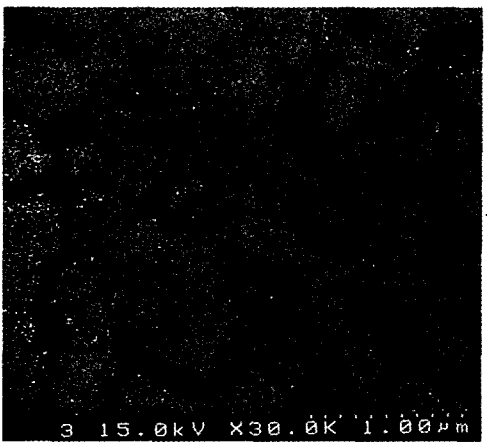
grain의 덩어리들은 온도가 상승함에 따라 결합이 치밀하게 되고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. SEM morphology of PbZrO_3 thin films for annealing temperature by RTA (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 700°C.

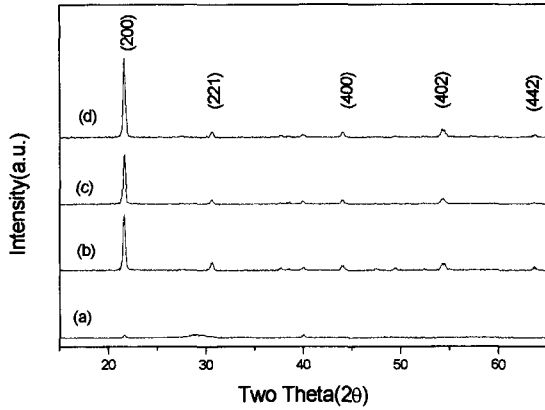


Fig. 7. XRD of PbZrO₃ thin films for annealing time by furnace (a) 1 min (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min at 700°C.

Fig. 6은 박막 시료의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 결정이 형성되기 시작한 600°C에서부터 조사하였다. 600°C에서 열처리한 Fig. 6(a)에서는 표면과 단면에서 경계가 뚜렷한 grain의 형성이 관찰되지 않는다. 이는 XRD 회절의 결과에서 나타난 것과 같이 pyrochlore상의 잔류와 충분히 PZ로 결정화 되지 않았기 때문이다. 650°C에서 열처리한 Fig. 6(b)에서는 표면에 grain이 뚜렷이 형성되어 있다. RTA로 열처리한 시료의 경우 XRD 회절과 SEM의 사진 분석 결과 700°C에서 열처리한 것이 비교적 좋은 박막 결정을 나타내고 있다.

700°C의 전기로에서 열처리할 경우 열처리 시간에 따라 결정 형성의 변화를 나타내는 XRD 회절을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 1분간 열처리한 것으로 RTA로 열처리한 Fig. 4(d)와는 달리 결정상에 의한 peak가 나타나지 않았다. 이는 RTA의 경우 복사에너지가 박막 표면에 직접 닿아 박막 표면의 온도가 지연없이 순간적으로 700°C에 도달하며, 모든 열에너지를 결정 형성을 위한 에너지로 전환 가능하지만 전기로에 삽입할 경우 전기로 내의 열에너

지가 시료에 전달이 되나, 기판의 온도가 낮아 기판의 온도가 700°C에 도달하는데 1분간은 짧은 시간이기 때문에 실제 박막은 충분한 에너지를 흡수할 수 없었던 것으로 판단된다. 그러나 10분 이상 열처리한 Fig. 7(b), (c), (d)에서는 박막의 결정 형성에 의한 peak가 나타났다.

700°C의 전기로 속에서 1분간 열처리한 것과 30분간 열처리한 시료의 표면을 AFM으로 관찰 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과도 위의 온도에 따른 변화에서 관찰한 것과 같이 1분간 열처리한 Fig. 8(a)에서는 결정 형성이 잘 되지 않아 grain의 형성이 불완전한 모양을 하고 있으나 30분간 열처리한 Fig. 8(b)에서는 grain이 잘 형성되어 치밀한 모양을 하고 있다.

이 시료들의 표면과 단면의 모양을 Fig. 9에 나타내었다. 1분 동안 열처리한 Fig. 9(a)에서는 결정 형성이 미흡함에 따라 grain의 모양을 표면과 단면에서 찾아볼 수 없지만 30분 동안 열처리한 Fig. 9(b)에서는 결정 형성에 의하여 생성된 grain이 잘 발달되어 있다.

4. 결 론

지금까지 sol-gel법에 의하여 PZ 박막 결정을 제작하기 위한 열처리 조건과 방법에 대하여 조사한 결과 전기로에 직접 삽입하여 열처리하거나, RTA에 의하여 열처리함으로써 박막 결정을 얻을 수 있었다. 그러나 이들 박막 결정을 얻기 위한 열처리 온도와 시간은 각각 다른 것으로 나타났다. 전기로에 직접 삽입할 경우 열처리는 600°C 이상이 되어야 양호한 결정상을 얻을 수 있었으며, 이때 열처리 시간은 30분 정도가 되어야 한다. 그러나 RTA로 열처리할 경우 650°C 이상의 온도에서 1분 이상 열처리하는 것이 필요하다.

또한 전기로에 직접 삽입하여 700°C에서 열처리할 경우에는 RTA로 열처리하는 것과는 달리 1분간의 열처리 시

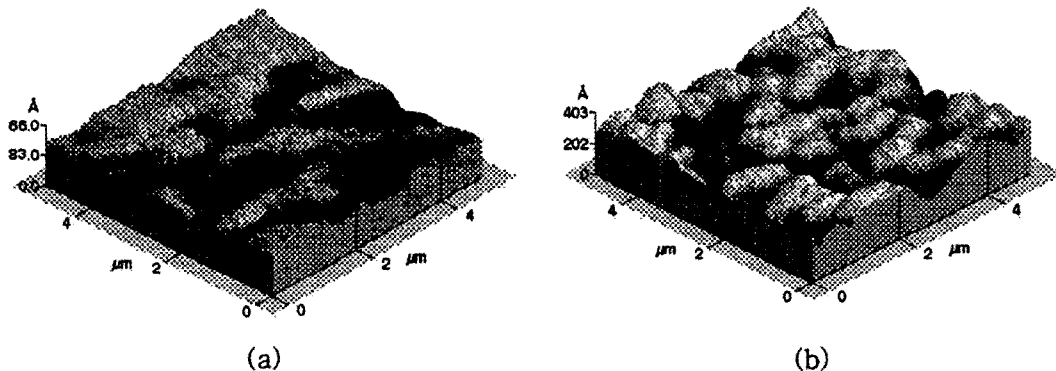


Fig. 8. AFM surface morphology of PbZrO₃ thin films for annealing time by furnace (a) 1 min (b) 30 min.

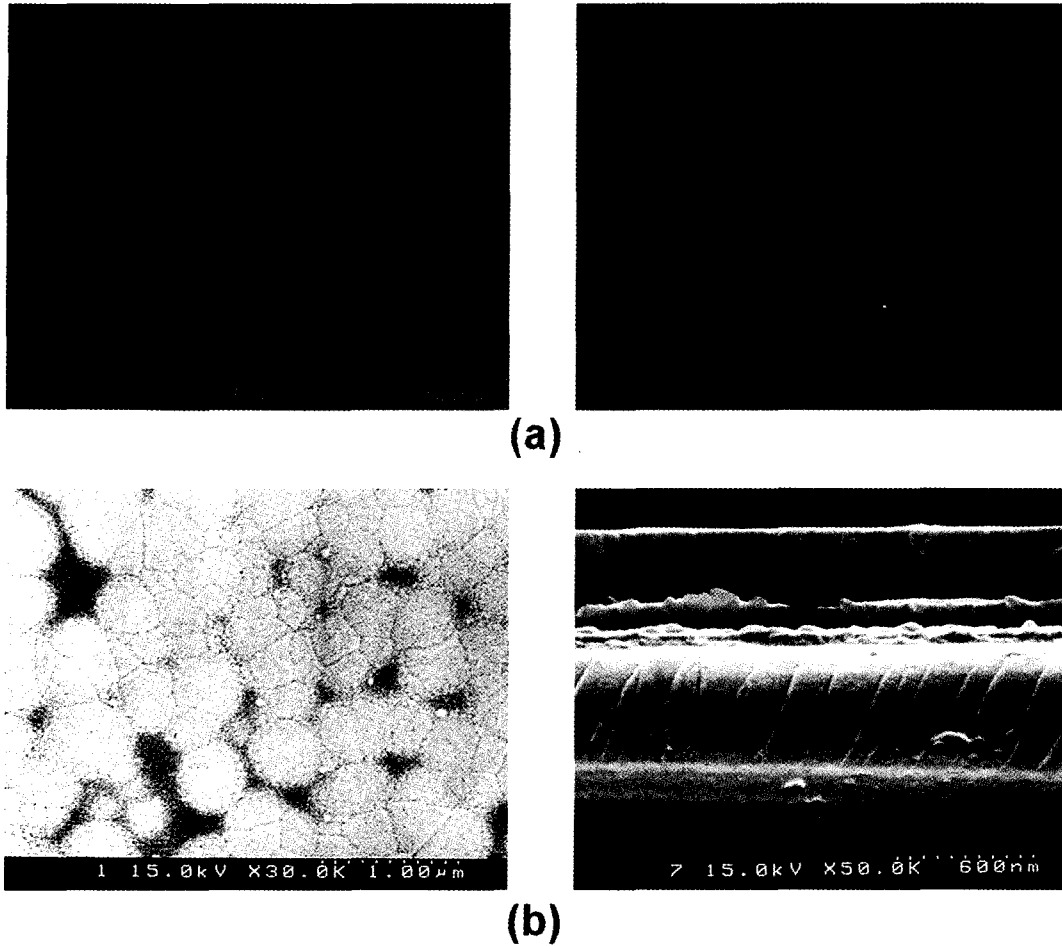


Fig. 9. SEM morphology of PbZrO₃ thin films for annealing time by furnace (a) 1 min (b) 30 min.

간은 결정 형성에 부족한 것으로 나타났다.

전기료에 직접 삽입하여 열처리 시간에 따른 결정 형성의 조건에서 열처리 온도가 700°C일때 30분간 열처리하는 것이 결정의 형성이 우수하고 양호한 grain이 형성되었다.

참 고 문 헌

- [1] E. Sawaguchi, H. Maniwa and S. Hoshino, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [2] S. Roberts, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [3] R. Ueda and G. Shirane, J. Phys. Soc. Japan 6 (1951) 209.
- [4] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 110.
- [5] V.J. Tennery, J. Am. Cera. Soc. 49(9) (1966) 483.
- [6] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takaki, Phys. Rev. 84(3) (1951) 476.
- [7] B.A. Scott and G. Burns, J. Am. Cera. Soc. 55(7) (1972) 331.
- [8] G.R. Bai, H.L. M. Chang, D.J. Lam and Y. Gao, Appl. Phys. Lett. 62(15) (1993) 1754.
- [9] G.H. Haertling, Ferroelectrics 116 (1991) 51.