

졸겔 스피ن 코팅에서 질산촉매가 티탄산염 박막의 물성에 미치는 영향

이전국 · 정형진 · 김종희*

한국과학기술연구원 세라믹스부

*한국과학기술원 재료공학과

(1991년 8월 19일 접수)

The Effects of Nitric Acid Catalyst on the Properties of Lead Titanate Thin Films by Sol Gel Spin Coating

Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung and Chong-Hee Kim*

Div. Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

*Dept. Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received August 19, 1991)

요 약

졸겔 스피인 코팅법에 의한 고품위 티탄산염 박막을 실리콘 기판 위에 형성시켰다. 건조겔 막은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기 범위에서 두께가 평활하고, 500°C 이상에서 열처리하면 두께 360 nm 이상에서 균열이 거의 없는 다결정 perovskite 구조를 나타내고 있다. 두께 160 nm의 건조겔을 500°C 에서 열처리하면 준안정상 pyrochlore 구조가 나타나지만, 두께 360 nm 이상에서는 이 구조가 나타나지 않고 있다. 기판의 상태와 막과 기판의 경계분석에 의하면, 막의 결정구조가 막의 두께에 관계한다. 실리콘 기판 위에 생성된 native oxide 위의 비정질 건조 겔 층은 기판 표면으로부터 heterogeneous하게 핵생성을 하게 된다. 따라서, 비정질 native oxide 위에서 준안정상인 cubic pyrochlore상이 형성된다.

ABSTRACT

High quality lead titanate thin films were fabricated by spin coating on a silicon substrate. The resulting dried gel layers were uniform in thickness through $2 \times 2 \text{ cm}^2$ area, and polycrystalline perovskite structures developed almost crack free with a heat treatment above 500°C in films with thickness above 360 nm. Metastable pyrochlore structures were observed in films with thickness of 160 nm when heat treated at 500 and 600°C , but these structure did not appear in films with thickness of 360 nm. The thickness dependence in crystal structure of films was studied by varying the substrate condition and analyzing the interface between the film and substrate. In native oxide films on silicon substrates, amorphous dried gel layers were heterogeneously nucleated. Metastable cubic pyrochlore structure could be crystallized in amorphous native oxide.

1. 서 론

티탄산염(PbTiO_3) 박막은 상온 동작용 적외선 센서 및 강유전성 nonvolatile 기억소자로 활용된다¹⁻³⁾. 적외선 센서용의 경우 박막 자체의 연구를 주로 하고 있지만, 기억소자의 경우 형성된 막과 기판을 동시에 관찰하여 종합적으로 해석해야 한다.

졸겔 코팅법은 막의 stoichiometry가 잘 맞고, 넓게 고른 막을 형성시킬 수 있기 때문에 최근에 많이 연구

되어 오고 있다⁴⁻⁷⁾.

졸겔법에 의한 티탄산염의 제조는 1984년에 Blum이 처음으로 perovskite 구조의 분말을 저온에서 합성하였다⁸⁾. 그 후, Pb, Ti 복합 알콕사이드의 형성 연구^{9,10)}, 막의 형성 및 물성의 기초 연구¹¹⁾ 등을 수행하여 왔다. 최근에는 강유전성 nonvolatile 기억소자 활용을 위한 소자화 연구가 진행되고 있다¹²⁾.

박막의 거시적 평활도는 제조된 코팅 용액 및 스피인 코팅 방법에 따라 결정되므로 균일하고 안정한 Pb, Ti

복합 알콕사이드 precursor 제조 및 적절한 조건의 스핀 코팅. 건조가 수반되어야 한다¹⁴⁾. 미시적 평활도 및 균일성은 기판 위의 건조겔의 열처리에 따른 잉여 유기물의 burn out과 다공질 막의 기판 위에서 소결에 따라 결정된다^{14) 15)} 억제된 소결에 의해 치밀한 거대 부분과 다공질 영역으로 구성된 이중 구조를 관찰하게 된다.

티탄산염 박막의 형성 가능한 결정구조로는 metastable cubic상인 pyrochlore 구조($Pb_2Ti_2O_6$), 화학적 불균일에 의한 monoclinic $PbTi_3O_7$ 구조. 그리고, 안정상인 tetragonal perovskite 구조이다. 열처리 온도, 기판의 종류, 막의 두께에 따라 상술한 3종류의 결정상으로 결정화가 일어난다.

따라서, 본 연구에서는 첫째, 강유전성 non volatile 기억소자로의 활용을 목표로, 강유전체의 기본 조성인 티탄산염 재료를 선정하여 안정하고 균일한 Pb, Ti 복합 알콕사이드 코팅 용액의 제조 및 이를 이용한 코팅을 수행하여 거시적으로 평활하고 균일한 균열없는 막을 형성시켰다. 둘째, 형성된 막의 결정구조, 표면, 단면 미세조직 관찰 등을 수행하여, Pb, Ti precursor 용액의 질산 촉매작용에 따른 막의 형성과 막의 두께에 따른 결정상의 차이에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용액 제조 및 스핀 코팅

코팅용액의 제조는 질소분위기에서 다음과 같이 수행한다. lead acetate tri hydrate(99%, Alfa)를 methoxyethanol(99.9%, HPLC grade, Aldrich) 용매에 녹인다. 이 용액을 끓을 때까지 가열하여 반응을 시키고, 잉여물을 증류시킨 다음 다시 회석시켜서 Pb precursor 용액을 제조한다. 다른 용기에 titanium isopropoxide(Alfa)를 methoxyethanol에 녹여서 용액이 끓을 때까지 가열하여 반응시킨 후, 잉여 용매 및 반응 부산물을 증류시키고, 용액을 재회석시키는 과정을 3회 반복하여 Ti precursor 용액을 제조한다. 앞서 제조한 두 종 종류의 용액을 함께 섞어서 용액이 끓을 때까지 가열하여 반응이 진행되던 증류 재회석 과정을 3회 반복하여 코팅용액을 만든다.

1 M 농도의 Pb, Ti precursor 용액과 같은 부피의 물, 질산, methoxyethanol 용액을 섞어서 0.5 M 농도의 부분 수화된 용액을 만든다. 섞은 후 20초 후에 입자 섞이는 것을 막기 위해 용액을 여과하여 기판 위에 떨어뜨린다. 용액이 기판 위에 퍼지면, 3000에서 9000 r.p.m 속도로 30초간 회전시킨다. 형성된 막을 215°C로 가열된 열판 위에 얹어서 5분간 건조시킨다. 그 위에 다시 코팅을

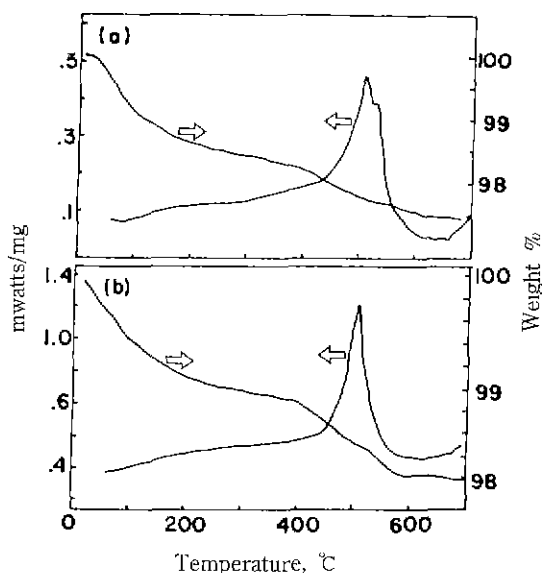


Fig. 1. Differential scanning calorimetry and weight losses of hydrolyzed gels dried at 215°C for 40 min.

(a) uncatalyzed (b) nitric acid catalyzed

하고 건조하기를 여러번 반복하여 다중 코팅을 수행한다. 코팅 및 건조가 완료된 막은 뚜껑 덮은 알루미늄 도가니 속에서 열처리하였다.

2.2. 특성평가

코팅용액의 건조겔의 열분석은 Stanton Redcroft사의 Differential Scanning Calorimeter를 사용하였다. 형성된 막의 두께 및 단면 관찰은 Akashi사의 Scanning Electron Microscope를 사용하였고, 결정상은 Rigaku사의 X선 회절 분석기로 CuK α 회절면을 관찰하였다. perovskite 구조의 회절면들로부터 Cohen 방법에 의해 단위 격자 상수를 구하고, 이로부터 c/a 비를 구하였다. 형성된 막 위에 알루미늄 전극을 형성시키고, capacitance voltage 커브를 그려서 막의 유전상수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

질산 촉매 사용 유무에 따른 건조겔의 열처리 온도에 따른 열출입과 무게감량을 그림 1에 나타내었다. 촉매 사용하지 않은 코팅 용액은 건조 후 600°C까지 열처리 하면, 무게가 서서히 감소하여 전체적으로 2.5 중량 % 까지 감소한다. 열처리 온도 500°C 부근에서 두개의 결정화 피크를 관찰할 수 있는데 이는 코팅 용액의 불균

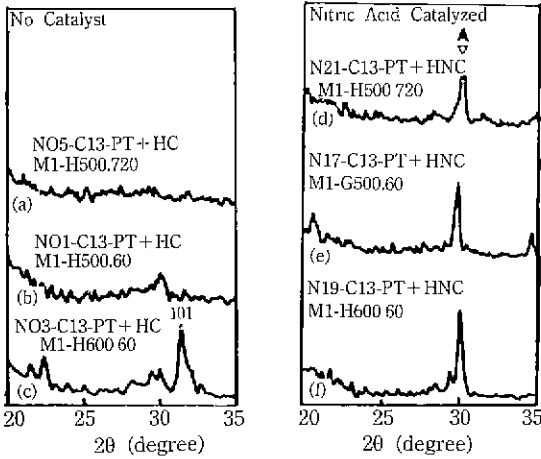


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of films with different heat treatments. Single coating, (a, b, c); uncatalyzed, (d, e, f); catalyzed with nitric acid (a) at 500°C for 720 min (b) at 500°C for 60 min (c) at 600°C for 60 min

일성에 의해 생성된 두 종류상의 결정화에 의한 것으로 사료된다. 질산 축매를 사용한 코팅 용액은 건조 후 400°C에서 600°C까지 열처리에 의해 급격한 무게감소를 보이며 전체적으로 2중량 %의 무게감소를 보이고 있다. 이러한 양상은 폐쇄 기공에 있던 잔여 유기물이 400°C까지 포획되어 있다가 그 이상의 열처리 온도에 의해 다량의 burn out에 의한 것으로 사료된다. 열처리 온도 500°C에서의 한 개의 결정화 피크는 용액의 균일성을 나타내고 있다.

한번 코팅된 건조겔 막을 열처리하였을 때 일어나는 결정상을 그림 2에 나타내었다. 축매 사용하지 않은 건조겔 막은 열처리 온도 600°C 이상에서 perovskite 구조가 나타나기 시작한다. 그러나, 질산 축매 사용한 건조겔 막은 열처리 온도 500°C 이상에 metastable cubic 상인 pyrochlore 구조가 형성되고, 600°C에서도 perovskite 구조가 형성되지 않고 있다.

질산 축매 사용 유무에 따른 두 종류의 건조겔 막을 500°C에서 60분간 열처리했을 때의 표면, 단면의 미세구조는 그림 3과 같다. 축매 사용한 막의 표면 미세구조는 축매 사용하지 않은 막보다 균일하다. 이러한 균일성은 결정화 피크 차이와도 일치하며, 축매 사용에 의한 Pb, Ti precursor 용액의 molecular level mixing에 의한 용액의 화학반응 촉진에 의한 것으로 사료된다. 축매 사용하지 않은 막의 미세구조는 코팅 용액의 균일성에 의해 두 종류의 그레인으로 나타난다. 형성된 박막은 전체적으로 평활하고 균열이 없는 양호한 막으로

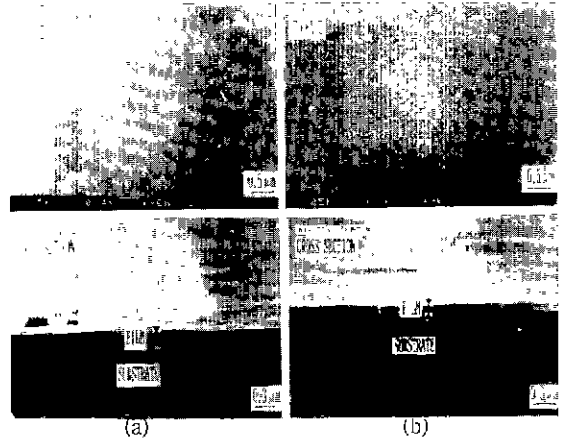


Fig. 3. Scanning electron micrographs of singly coated films heat treated at 500°C for 60 min. (a) uncatalyzed (b) nitric acid catalyzed

구성되어 있다. 2 cm×2 cm 크기의 형성된 막은 저시적으로 평활하고 균열이 관찰되지 않고 있다.

열처리 온도를 600°C로 올렸을 때에도 축매를 사용하지 않은 막은 그림 4처럼 미세구조적 불균일성이 나타난다. 이 경우, Bordia¹⁶⁾의 주장처럼 박막의 소결시 기판에 의해 억제된 면 방향 인장 응력을 받게 된다. 이 때문에 박막의 표면 미세조직이 치밀한 부분과 다공질 부분으로 구성된 이중구조를 나타내게 된다. 이러한 구조는 박막의 열처리에 의해 생성되는 불균일한 미세구조의 하나이다. 그러나, 질산축매를 사용한 막의 경우, 이러한 현상이 나타나지 않고 있는데, 이는 막과 기판 사이의 계면반응에 의한 역제가 적어서 일어난 현상 혹은 코팅 용액의 균일성에 의한 초기 미세조직의 균일성에 기인한 것으로 사료된다.

코팅 횟수를 늘려서 건조겔 막의 두께를 두껍게 할 때의 막의 결정화 양상은 그림 5와 같다. 질산 축매를 사용한 건조겔 막의 결정화는 한번 코팅한 열처리 막(두께 120 nm)에서 형성된 pyrochlore 구조가 막의 두께가 두꺼워지면(3회 코팅, 두께 360 nm) perovskite 구조로 바뀌게 된다. 6회 코팅한 열처리 막(두께 650 nm)은 열처리 온도 500°C 이상에서 perovskite 구조를 나타내고 있다.

축매를 사용하지 않은 막에 생성된 perovskite 구조의 c/a비는 1.046이지만 축매를 사용한 경우, c/a비는 1.054로서, bulk의 c/a비인 1.064에 가까워지는 것을 알 수 있다.

두께에 따른 건조겔 막의 결정화 양상의 변화는 기판과 박막의 계면에서 일어나는 heterogeneous nucleation에

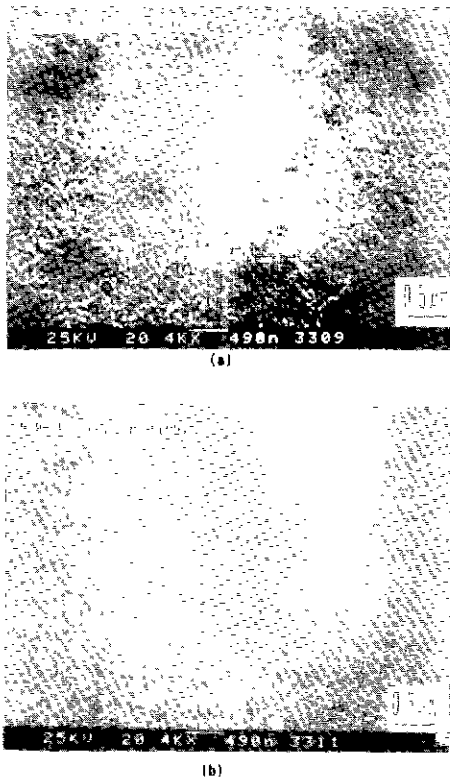


Fig. 4. Surface morphologies of singly coated films heat treated at 600°C for 60 min.
(a) uncatalyzed (b) nitric acid catalyzed

기인하는 것으로 사료된다. 막의 두께가 얇을 때에는 실리콘 기판 위에 형성되어 있는 native oxide의 비정 질성이 metastable cubic상인 pyrochlore 구조를 형성하는 heterogeneous nucleation site로 작용하고 있는 것으로 사료된다. 그러나 막이 두꺼워지면 막과 기판의 계면에서 보다는 bulk 성질에 가까운 결정화 특징을 나타내게 된다. 코팅 용액을 건조 후 분말상태로 동일한 열처리 과정을 거치면 두께 650 nm 박막과 같은 결정상을 나타내고 있다. 두 경우를 비교해 보면 분말상태의 표면 결정화의 차이가 있지만 bulk 결정화의 유사점을 관찰할 수 있다. 이러한 현상의 보다 정성적인 고찰은 glancing angle thin film X-ray diffraction과 Auger electron spectroscope를 사용하여 연구할 필요가 있다.

그림 6, 7에는 3회 코팅한 막(두께 360 nm)의 열처리 후의 표면, 단면 미세구조를 나타내고 있다. 미세구조적 균일성은 질산 촉매를 사용함에 따라 좋아지고 있으며 두께가 균일하고 균열이 없이 막이 형성되었다. 열처리 온도의 증가에 따라 미세조직의 큰 차이는 관찰할 수

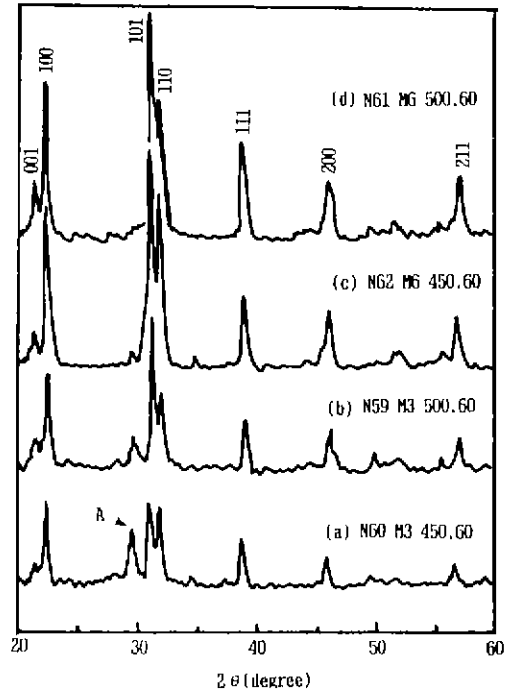


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of films using nitric acid catalyzed coating solutions, heat treated at (a) 450°C for 60 min, triple coatings, (b) 500°C for 60 min, triple coatings, (c) 450°C for 60 min, 6 times coatings, (d) 500°C for 60 min, 6 times coatings.

없었고, 촉매 사용 유무에 따라 기판과 막의 계면 강도의 차이를 관찰할 수 있다.

막의 두께가 120 nm에서 360 nm로 늘어남에 따라 막의 안정성이 증가하고, perovskite 구조 형성으로 유전상수가 2.8에서 46 정도로 늘어난다. 그러나 막의 두께가 650 nm 정도까지 늘어나면 졸겔 스펀 코팅의 어려움인 50% 정도의 부피 수축으로 거대 균열이 발생하여 perovskite 구조 형성에도 불구하고 유전상수가 17.2 정도로 감소한다.

4. 결 론

졸겔 스펀 코팅에 의해 제조된 티탄산연 박막의 결정화에 관한 연구에 의해 결론은 다음과 같다.

1) 촉매를 사용하지 않은 코팅 용액으로 1회 코팅하여 형성된 건조젤 막은 600°C 이상의 온도에서 열처리하면, 두께가 120 nm가 되고 perovskite 구조를 나타내지만 0.1 M 농도의 질산 촉매를 사용한 경우에는 500°C 이상의

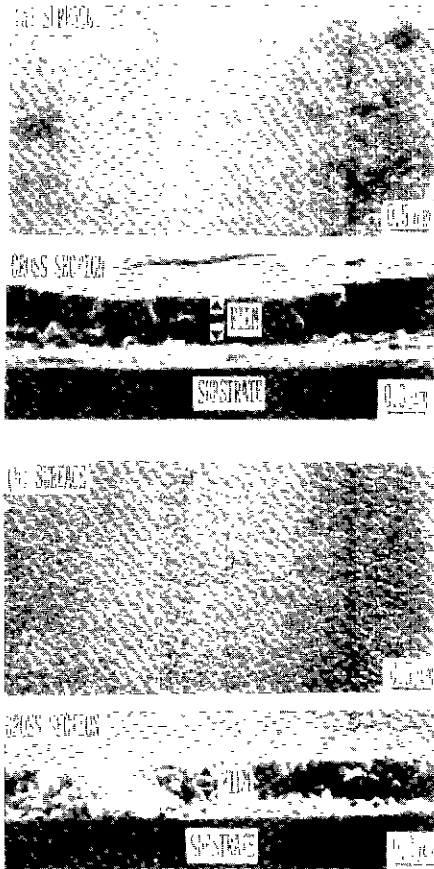


Fig. 6. Micrographs of sol gel derived thin films heat treated at 500°C for 60 min (triple coatings). (a) uncatalyzed (b) nitric acid catalyzed

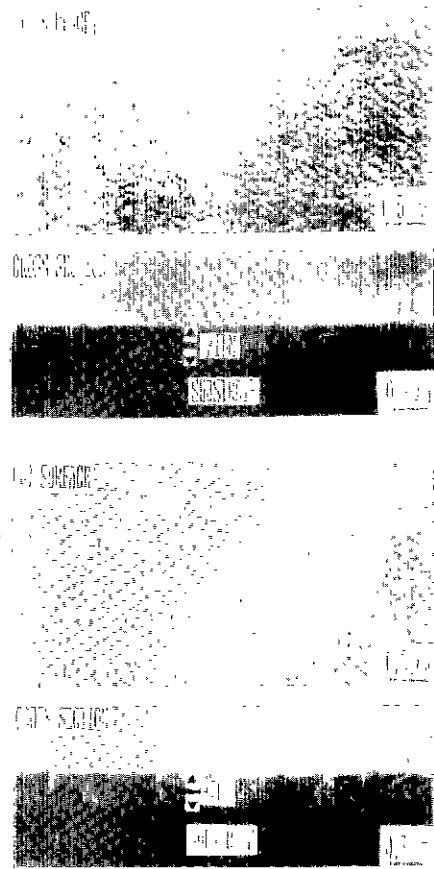


Fig. 7. Micrographs of sol gel derived thin films heat treated at 600°C for 60 min (triple coatings). (a) uncatalyzed (b) nitric acid catalyzed

열처리 온도에서 pyrochlore상이 형성된다.

2) 3회 코팅하여 형성된 건조겔 막은 500°C 이상의 온도에서 열처리하면, 두께가 360 nm가 되고, 축매 사용에 관계없이 등방성 perovskite로 결정화된다.

3) 축매를 사용하지 않은 막의 열처리 후 표면 미세조직이 불균일하고, 두꺼운 막에서 형성된 perovskite 구조의 정방정성 c/a 비는 1.046이지만, 축매를 사용한 경우에는 표면 미세조직이 균일하고 c/a 비가 1.054로 정방정성이 늘어난다.

4) 두께 650 nm인 열처리 막은 균열이 생기므로, 여러번 코팅 수행 중간에 고형화 열처리가 필요하다.

REFERENCES

1. M.H. Francombe, "Ferroelectric Films and Their Device Applications," *Thin Solid Films* 13, 413 (1972).

2. K. Iijima, "Dielectric and Pyroelectric Infrared Sensor Using $PbTiO_3$ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 482 (1985).
 3. M. Okuyama, "Integrated Pyroelectric Infrared Sensor Using $PbTiO_3$ Thin Films," *ibid.*, 22, 456 (1983)
 4. J.F. Scott, *J Appl Phys*, 66(3), 1444 (1989).
 5. K.D. Budd, *Br. Ceram Proc.*, 36, 107 (1985).
 6. C. Chen and D.F. Ryder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(8), 495 (1989).
 7. Y. Guhanghua, *J. Appl. Phys.*, 64(5)
 8. J.B. Blum and S.R. Gorkovich, "Sol Gel Derived $PbTiO_3$," *J. Mater. Sci.*, 22, 655 (1987).
 9. T.W. Dekleva, J.M. Hayers, L.E. Cross and G. Geoffroy, "Sol Gel Processing of Lead Titanate in 2-Methoxyethanol," *J. Am Ceram. Soc* 71(5), C-280 (1988).
 10. S.D. Ramamurthi and D.A. Payne, "Structural Investigations of Prehydrolyzed Precursors Used in the Sol Gel Processing of Lead Titanate," *ibid.*, 73(8), 2547 (1990).

11. S.K. Dey, K.D. Budd and D.a. Payne, "Structure of Polymeric PbTiO₃ Gels," *ibid.*, **70**(10), C-295 (1987).
12. S.L. Swartz, "Characterization of MOCVD PbTiO₃ Thin Films," *2Ferroelectrics* **93**, 37 (1989).
13. G.W. Schererm, "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 3 (1990).
14. M.N. Rahaman, L.C. DeJonghe, S.L. Shinde and P.H. Tewari, "Sintering and Microstructure of Mullite Aerogels," *ibid.*, **71**(7), C-338 (1988).
15. R.K. Bordia and R. Raj, "Sintering Behavior of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate," *ibid.*, **68**(6), 287 (1985).