

## 솔-젤법에 의한 강유전성 PZT 박막의 제조; (II) 치밀화 및 결정화에 미치는 촉매의 영향

홍 권 · 박성호 · 김병호  
고려대학교 재료공학과  
(1995년 3월 10일 접수)

### Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing; (II) Effect of Catalysts on Densification and Crystallization

Kwon Hong, Sung-Ho Park and Byong-Ho Kim  
Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.  
(Received March 10, 1995)

#### 요 약

솔-젤법을 이용하여 강유전성 PZT 박막을 ITO/Glass 및 Si/SiO<sub>2</sub> 기판에 제조하였다. 대기중에서 안정한 PZT 솔 제조시 가수분해단계에서 첨가한 질산 또는 암모니아수 촉매가 PZT 박막의 치밀화 및 결정화 거동에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 솔 제조시 측정된 안정한 솔의 pH 영역은 5.2~9.3이었으며, 산성촉매의 첨가는 가수분해를 가속하여 highly condensed particulate 형태의 구조를 가진 솔이 형성되고, 염기성촉매를 첨가하였을 경우에는 weakly branched polymeric 형태의 솔구조가 형성되었다. 촉매의 첨가에 의한 박막의 치밀화 거동에는 차이가 없었으며, 박막의 굴절률은 열처리온도가 높아짐에 따라 급격히 증가하여 540°C, 10분간의 열처리시 2.4 이상으로 상당히 치밀화되었다. 540°C에서부터 파이로클로로상에서 페로프스카이트상으로의 전이가 나타났으며, 염기성촉매를 사용하였을 경우, 솔 제조 단계에서 가수분해 및 축합반응속도의 조절에 의해 polymeric 형태의 분자구조가 형성되어 열처리온도가 높아질수록 파이로클로로상이 억제되고 페로프스카이트상으로의 전이가 효과적으로 진행되었다.

#### ABSTRACT

Sol-Gel derived ferroelectric PZT thin films were fabricated on ITO/Glass and Si/SiO<sub>2</sub> substrates. In order to investigate the effect of catalysts on the densification and crystallization of PZT thin films, a nitric acid or ammonium hydroxide was added to the PZT stock solution at the stage of partial hydrolysis reaction. The measured pH for a stable PZT sol was 5.2~9.3. In case of an acid-catalyzed PZT sol, a highly condensed particulate PZT sol was formed by accelerating the hydrolysis reaction. But weakly branched polymeric PZT sol was formed with a base-catalyzed condition. The difference in densification behavior was not found in the pH range of added catalyst, but the refractive index of PZT thin film was increased rapidly as the annealing temperature increased. The PZT thin film annealed at 540°C for 10 min was fully densified and its refractive index was above 2.4. When the annealing temperature increased, the transition from the pyrochlore phase to perovskite appeared at 540°C. The base-catalyzed PZT thin film suppressed to form the pyrochlore phase and proceeded effectively to convert the perovskite phase. This was due to the formation of polymeric molecular structure by controlling the hydrolysis and condensation reaction through the addition of the ammonium hydroxide.

**Key words:** Sol-Gel processing, PZT thin film, Catalysts, Crystallization, Densification

#### 1. 서 론

PZT[Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>]는 강유전성, 압전성, 초전성을 갖는 물질로 박막의 형태로 ferroelectric field effect tra-

nistor(FEFET), pyroelectric sensor<sup>1)</sup>, surface-acoustic-wave(SAW) device<sup>2)</sup>, electro-optic display<sup>3)</sup> 등의 많은 응용분야를 가지고 있다. 특히, PZT 박막은 높은 유전 상수를 갖기 때문에 1 Gb 이상의 차세대 DRAM에 응

용하려는 많은 연구가 진행중에 있다. 기존의 유전박막인 SiO<sub>2</sub>의 경우 유전상수가 낮아( $\epsilon_r=4\sim5$ ) 정전용량을 높이기 위해 기하학적 형태를 변화시켜 표면적을 늘리거나, 두께를 얇게 하는 방법이 사용되어지고 있다. 그러나 기하학적 모양의 변화에는 한계가 있고, 두께를 얇게 할 경우 direct tunneling에 의한 누설전류의 증가 등으로 인하여 높은 유전상수를 가진 박막의 사용이 필연적이다. 따라서 SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 stacked structure, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 등이 대체 유전박막으로 연구되고 있으며, 특히 높은 유전상수( $\epsilon_r\approx 1000$ )를 갖는 강유전성 PZT 박막을 메모리 소자에 응용하여 단위면적당 정전용량을 증가시킴으로써 고집적화를 이루려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 PZT의 강유전 특성에 의한 switching 작용을 이용하여 비휘발성 메모리 분야인 FEFET, FRAM등 다양한 분야의 응용이 시도되고 있다.

PZT 박막을 DRAM에 응용하기 위해서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류 및 높은 항전계 등의 전기적 성질이 요구되며, 하부전극의 개발, 반도체공정에 적용할 수 있는 낮은 온도에서의 증착기술이 필요하다. 본 연구에서는 솔-겔법을 이용하여 높은 정전밀도를 갖는 치밀한 박막을 제조하기 위하여 PZT 솔 제조시 가수분해 단계에서 산성 또는 염기성 촉매를 첨가하였다. 일반적으로 솔-겔공정에서 촉매의 첨가는 솔의 가수분해 및 축합반응 속도를 제어하여 솔의 구조를 변화시키며, 이로 인해 박막의 치밀화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 PZT 솔 제조시 산성 또는 염기성 촉매의 첨가가 PZT 박막의 치밀화 및 결정화 거동에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

## 2. 이 론

일반적으로 알콕사이드를 출발물질로 하여 솔을 제조할 때 일어나는 화학반응은 다음과 같다<sup>5)</sup>.



M: metal cation

R: alkyl group

n: coordination number

- i) X=H일 때: 가수분해 반응(Hydrolysis)
- ii) X=M일 때: 축합반응(Condensation)
- iii) X=R일 때: 화학적 치환반응(Chemical modification)

이와 같은 화학반응은 친핵부가(nucleophilic addition)반응, 양성자의 전이(photonic reorganization) 및

탈리반응(protonated ROH departure)의 3단계에 걸쳐 일어나며, 전체 반응속도는 3단계 반응의 율속단계에 의해 결정된다. 본 실험에서 사용한 zirconium 및 titanium 알콕사이드는 전이금속의 전기음성도(electronegativity)가 낮아 친전자성이 강하고, 높은 배위수를 가지려 하므로 가수분해와 축합반응속도가 매우 빠르다. 그러므로 전이금속 알콕사이드로 코팅용 솔을 제조하기 위해서는 건조질소 분위기에서 반응을 시키거나, 킬레이팅 에이전트(chelating agent)와 같은 착화제를 사용하여 알콕사이드 그룹을 치환시켜, 가수분해 및 축합반응속도를 낮추는 방법이 사용되고 있다. 이와 같은 빠른 반응속도로 인해 전이금속 알콕사이드에 대해서는 연구가 미진한 상태이며, 촉매의 역할에 대해 일반화된 이론이 제시되어 있지 않다.

알콕사이드를 이용한 솔-겔 박막제조시, 일반적으로 기공이 많은 박막이 얻어지며, 촉매의 첨가에 의해 박막의 치밀화거동이 영향을 받는다고 알려져 있다<sup>6)</sup>. 박막제조시 일반적인 촉매의 효과는 다음과 같다.

### 2.1. 산성촉매의 영향

산성촉매를 첨가하였을 경우, 음으로 하전된 알콕사이드 그룹에 양성자가 첨가되어 좋은 이탈그룹(good leaving group)이 형성되고, 양성자 전이과정이 불필요하게 되므로 가수분해 및 축합반응속도가 증가한다. 근본적으로 모든 반응의 속도는 금속 양이온의 partial charge 값에 의존하므로, 모든 경우에 적용하기 어려우나, 산성 촉매 첨가시 사슬의 가운데보다는 끝쪽에서 반응이 빠르게 진행되어 긴 사슬모양의 솔이 형성된다고 알려져 있다<sup>7)</sup>. 따라서 긴 사슬 형태의 구조를 갖는 솔로 박막을 형성하였을 경우, 열처리시 유기물의 탈리에 수반한 박막의 수축이 효과적으로 일어나 치밀한 박막이 얻어진다.

### 2.2. 염기성촉매의 영향

TEOS(tetraethyl-orthosilicate)의 경우 염기성촉매의 첨가에 의해 가수분해속도는 증가하나, 전이금속의 경우는 일반화된 경향이 알려져 있지 않으며 양이온의 partial charge 값에 따라 그 반응속도가 달라지게 된다. 염기성촉매의 첨가시 축합반응은 사슬의 끝보다는 가운데에서 반응이 빠르게 일어나 가지가 많은 형태의 솔이 형성된다. 이러한 구조를 갖는 솔은 박막제조시 수축이 효과적으로 일어나지 못해 기공이 많은 박막이 형성된다.

## 3. 실험방법

### 3.1. 코팅용 PZT 솔의 제조

코팅용 PZT(Zr/Ti=52/48) 솔을 제조하기 위해 출발 물질로 Pb acetate trihydrate, Zr-propoxide 및 Ti-isopropoxide를 사용하였으며, 용매로는 프로판올과 2-메톡시에탄올을 사용하였다. 열처리시 Pb의 휘발이 일어나므로 조성을 맞추기 위해 lead acetate trihydrate는 질량비로 5% 과잉 첨가하였으며, 진공 탈수(vacuum dehydration)후 110°C에서 2-메톡시에탄올에 녹여 용액상태로 준비하였다. Zr 및 Ti propoxide는 Ar 분위기하의 glove box에서 칭량한 후, 킬레이팅 에이전트인 EAcAc(ethylacetacetate)로 킬레이팅하여 가수분해 및 축합반응속도를 낮추어 대기중에서 안정한 상태의 Zr-Ti 복합알콕사이드를 준비하였다<sup>8)</sup>. 두 용액을 80°C에서 1시간 동안 refluxing 한 후, 물/프로판올/촉매(질산 또는 암모니아수)의 혼합용액으로 가수분해하였으며, 이때 촉매는 전체 알콕사이드에 대해 물비로 첨가하였다. 가수분해 후 DCCA(drying control chemical additive)의 일종인 에틸렌 글리콜을 첨가하였으며, 대기중에서 안정한 0.3M PZT 코팅용 솔을 합성하였다.

촉매의 첨가에 따른 솔의 안정성 여부를 확인하기 위해 솔 제조시 가수분해 단계에서 연속적으로 촉매를 첨가하며 솔의 pH를 측정하였다(DMS pH/10N meter, DP 880). 촉매는 전체 알콕사이드에 대해 0.01몰 단위로 첨가하며 pH를 측정하였으며, 촉매첨가시 솔의 투명성 및 침전의 생성여부로 솔의 안정성을 판단하였다.

### 3.2. 젤 분말의 특성조사

PZT 솔을 오븐에서 110°C, 24시간 동안 강제 젤화시켜 PZT 젤 분말을 합성하였다. 촉매첨가에 따라 제조한 젤분말 및 박막의 유기물 탈리온도와 상전이 거동을 살펴보기 위해 승온속도 15°C/min으로 800°C까지 TG-DTA(Rigaku, Model No. 881H) 분석을 하였으며, 열처리 온도에 따른 젤분말의 상전이 거동을 살펴보기 위해 DTA 곡선의 피크 전후의 온도에서 열처리한 후, XRD 분석을 하였다(CuK $\alpha$ , 30 kV, 15 mA, Rigaku, Model No. D/Max-2A).

### 3.3. 박막의 제조 및 특성조사

박막을 제조하기 위해 기판으로써 ITO/Glass(ITO; 2000 Å, sheet resistivity; 7.5 Ω/□, Samsung Corning) 및 Si/SiO<sub>2</sub>(1100 Å) 웨이퍼를 사용하였다. 기판은 2×3 cm로 절단하여 모서리를 연마한 후, 증류수에서 1시간 동안 초음파 세척하여 유기물을 제거하였으며, 코팅전 질소가스로서 흡착물을 제거한 후 코팅에 사용하였다. 박막제조를 위해 딥-코팅법을 사용하였으며, 기판을 솔용

Table 1. Annealing Conditions Used in This Study.

Annealing Step	Annealing Type	Conventional Annealing (heating rate: 10°C/min.)	
		C-I	C-II
Intermediate Annealing (I.A.)		400°C, 1 hr.	No
Final Annealing (F.A.)		Each temp. for 30 min.	Each temp. for 10 min.
Multi-coating		Repetition of I.A. and F.A.	No

액에 담근 후, 기판이 완전히 wetting 되도록 1분간 유지한 후, 인상속도 4~12 cm/min로 인상하여 코팅하였으며, 대기중에서 10분간 건조시킨 후 열처리하였다. 승온속도 10°C/min으로 유기물의 탈리를 위한 중간열처리는 400°C, 최종열처리는 500~580°C에서 각 30분간 행하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 인상속도에 따른 두께변화 및 균질한 박막을 얻을 수 있는 인상속도를 결정하기 위해 conventional annealing method I(C-I)의 방법으로 인상속도에 따라 제조한 박막의 두께 및 굴절률을 ellipsometer(Auto EL, part No. A9819)를 이용하여 측정하였으며, 열처리시 유기물의 탈리 및 수축에 의한 박막의 치밀화거동을 살펴보기 위해 conventional annealing method II(C-II)의 방법으로 열처리 온도에 따른 박막의 두께 및 굴절률을 측정하였다. Ellipsometer는 빛의 반사에 의한 위상차를 이용하여 두께 및 굴절률을 측정하기 때문에 ITO/Glass 기판에 코팅하였을 경우 빛의 투과로 인해 측정이 곤란하였으므로 두께 및 굴절률 측정시는 Si/SiO<sub>2</sub> 기판을 사용하였으며, double layer mode에서 측정하였다.

촉매의 첨가에 따른 박막의 상전이 거동 및 단일 페로프스카이트상을 얻을 수 있는 열처리 조건을 최적화하기 위해 박막의 XRD(CuK $\alpha$ , 30 kV, 30 mA, Philips, PW 1710) 및 SEM(Hitachi S-400) 분석을 하였다. 또한 제조한 PZT 박막의 성분 확인 및 박막의 두께에 따른 조성의 분포를 확인하기 위해 AES(auger electron spectrometry) 분석을 행하였다(PHI 670). Ar의 스퍼터링 시간에 따라 peak-to-peak intensity를 측정하였으며, 이를 통해 박막의 depth profile을 하였다.

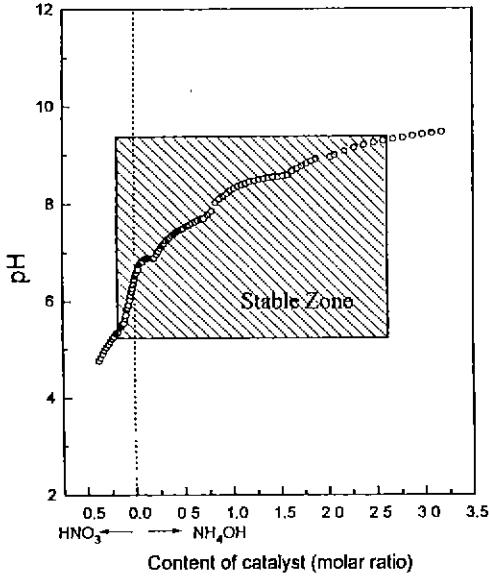


Fig. 1. pH variation of PZT sol according to catalyst content.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매첨가에 따른 솔의 안정성

Fig. 1은 솔 제조시 촉매첨가에 따라 pH를 측정된 결과이다. 가수분해 단계에서 촉매의 첨가에 따라 연속적으로 pH를 측정하였으며, 이로부터 수용액의 안정 pH 영역을 알 수 있었다. 산성촉매인 질산을 첨가하였을 경우에는 0.26몰 이상 첨가시 흰 침전물이 생성되었으며, 염기성촉매인 암모니아수를 첨가하였을 경우에는 2.5몰 이상 첨가시 투명성을 잃기 시작하여 3.0몰 이상 첨가하였을 때 완전히 젤화되었다. 따라서 솔 제조시 측정된 안정 pH 영역은 5.2~9.3이었으나, 이러한 결과는 솔 제조시 촉매첨가에 따라 연속적으로 측정하였기 때문에 코팅용 PZT 솔의 절대적인 안정 pH 영역이라고는 할 수 없으며, 단지 솔 제조시의 안정성 여부만을 나타내는 것이다.

Fig. 2는 촉매첨가량에 따라 제조된 대표적인 PZT 솔의 상태로, Fig. 2의 (a)와 같이 과잉의 산성 촉매를 첨가하였을 때는 particulate 솔이 형성되어 침전된 상태이었으며, Fig. 2의 (e)와 같이 과잉의 염기성 촉매를 첨가하였을 때는 polymeric 솔이 형성되어 monolith로 젤화되었다. 즉, 과잉의 산성촉매 첨가는 가수분해를 가속하여 highly condensed particulate 솔이 형성되고, 과잉의 염기성촉매를 첨가하였을 경우에는 weakly bran-

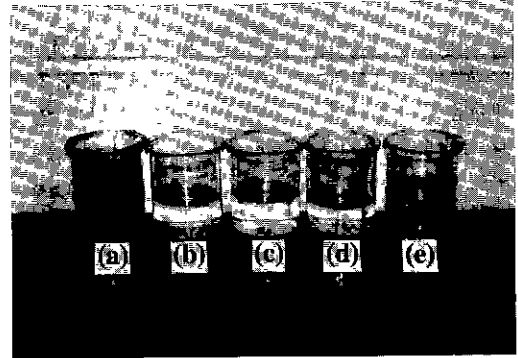


Fig. 2. Status of PZT sol according to catalytic condition; (a) HNO<sub>3</sub> 0.5 mol, (b) HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, (c) Non-catalytic, (d) NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol, and (e) NH<sub>4</sub>OH 3.0 mol.

ched polymeric 솔구조가 형성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 솔의 안정화 영역인 무촉매 및 산성, 염기성 촉매를 0.03몰 첨가하였을 때는 Fig. 2의 (b), (c), (d)와 같이 대기중에서 안정한 상태로 제조할 수 있었으며, 이 3가지 촉매조건에서 실험을 진행하였다.

4.2. 젤 분말의 특성

촉매 첨가에 따라 제조한 PZT솔을 110°C 오븐에서 건조하여 제조한 젤 분말의 TG-DTA 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매의 종류에 관계없이 유사한 거동을 나타내었으며, 70°C 부근의 약한 흡열피크는 젤 구조내에 함유된 수분 및 알콜류의 휘발에 의한 것이며, 300°C 부근의 1차 발열피크는 무계감소를 수반하는 유기물의 연소에 의한 발열반응을 나타내고 있다. 또한 485°C 부근의 2차 발열피크는 비정질상에서 파이로클로로상으로의 결정화 및 페로프스카이트상으로의 상전이와 잔류 유기물의 연소에 의한 반응으로 생각될 수 있다. 이를 확인하기 위해 2차 발열피크 전후에서의 XRD 분석을 하였다.

Fig. 4는 염기성 촉매를 첨가하여 제조한 젤 분말의 DTA 결과에서 나타난 1차 및 2차 발열 피크 전후에서 열처리하여 측정된 XRD 결과이다. 360°C에서부터 형성된 금속 Pb의 피크는 결합에 참여하지 못한 Pb 아세테이트의 해리에 의한 것으로 생각되며, 515°C까지 잔존하고 있었다. 360°C와 430°C 사이에서 파이로클로로상이 형성되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 회절강도는 증가하고 폭은 감소하였다. 이와같이 회절각의 폭이 줄어드는 것은 파이로클로로상이 핵형성되어 성장하면서 입경이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 파이로클로로

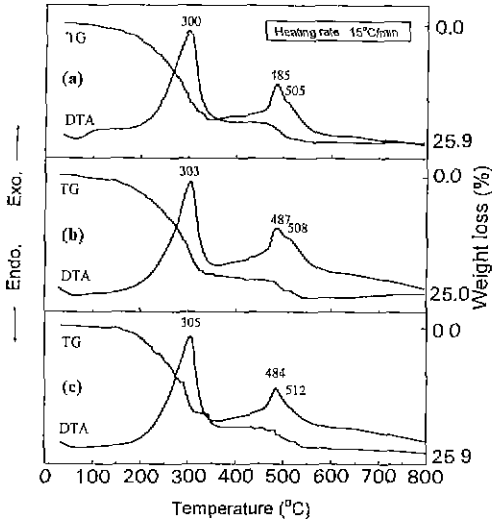


Fig. 3. TG/DTA curves of PZT gel powder with various catalysts; (a) non-catalytic, (b) HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, and (c) NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol.

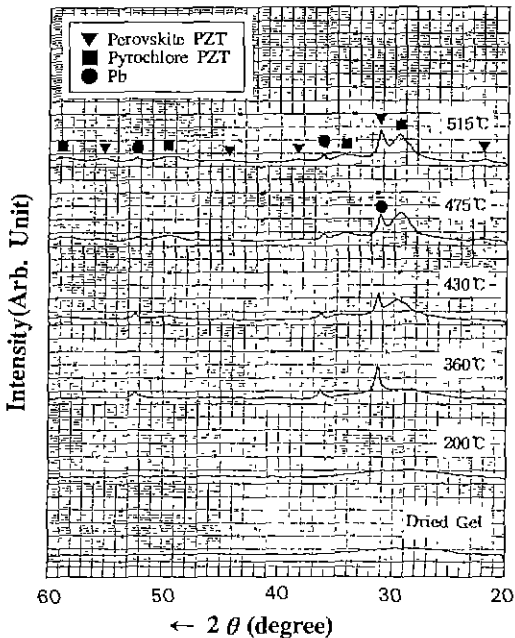


Fig. 4. XRD patterns of 0.03 mol NH<sub>4</sub>OH added PZT gel powder as a function of annealing temperature.

상은 저온의 준안정상으로 해석되었을 때 입경이 수 nm 정도이고, 입경상이 완료되었을 때 수십 nm의 크기를 가지므로 360°C에서도 파이로클로로상이 존재하지

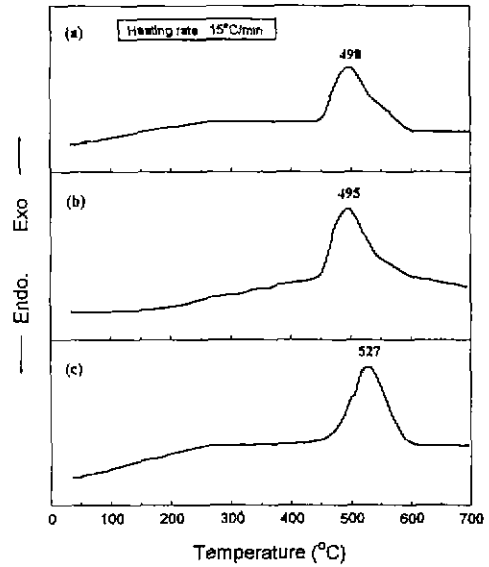


Fig. 5. DTA curves of PZT gel films with various catalysts; (a) non-catalyst, (b) HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, and (c) NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol.

만 그 입경이 너무 작아 XRD 상에서 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또한 515°C에서 열처리하였을 경우, 비록 31.2° 부근의 페로프스카이트 (110)면의 피크가 급속 Pb와 중첩되어 나타나고 있으나, 그밖에 2θ가 22°, 38.5°, 44.5° 및 55.2° 부근에서 피크가 관찰된 것으로 보아 파이로클로로상에서 페로프스카이트로의 상전이가 475°C와 515°C 사이에서 일어난 것으로 판단된다. 그러므로 젤분말의 XRD 결과로부터 DTA 곡선상의 2차 발열피크는 Kim 등<sup>29)</sup>이 보고한 FT-IR 결과와 연관지어 생각해 볼 때, 잔류유기물 즉 EAcAc의 연소와 파이로클로로에서 페로프스카이트상으로의 상전이 피크가 중첩되어 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 5는 코팅용솔의 건조시 형성된 얇은 박막의 촉매 종류에 따른 DTA결과로 젤 분말과는 달리 실제 박막의 거동과 유사할 것으로 생각된다. 젤 분말에서의 저온에서의 알콜휘발 및 유기물 탈리반응은 나타나지 않았으며, 490~530°C 부근에서 발열반응만이 나타났다. 이 반응은 박막의 상전이에 관련된 것으로, 젤 분말의 DTA-TG 결과를 유추하여 생각해 볼 때, 비정질에서 파이로클로로상으로의 상전이 보다는 파이로클로로상으로부터의 페로프스카이트상으로의 상전리로 생각되며, 열기성 촉매를 첨가한 박막의 경우 무촉매 및 산성촉매첨가시 보다 비교적 높은 온도인 527°C에서 상전이가 일어나는 것으로 보아 유기물군이 400°C 이상까지 산화물과 결합을 유지

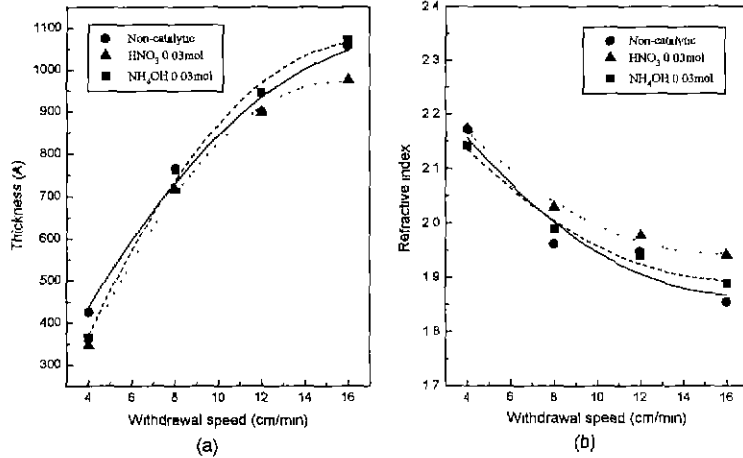


Fig. 6. (a) Thickness and (b) refractive index of PZT thin films annealed at 540°C for 30 min. vs. withdrawal speed (C-I method).

함으로써 비정질에서 피로클로로상으로의 결정화를 방해하고, 페로프스카이트상의 안정 온도영역까지 비정 질상이 유지되어 단일 페로프스카이트상의 형성에 유리 하게 작용한 것으로 생각된다.

### 4.3. 박막의 치밀화

박막의 치밀화거동을 조사하기 위해 인상속도 및 열 처리 온도에 따른 박막의 두께 및 굴절률을 ellipsometer를 이용하여 측정하였다. C-I의 방법으로 제조한 박막의 인상속도에 따른 두께 및 굴절률을 Fig. 6에 나타 내었다. 인상속도를 4~12 cm/min로 변화시켰을 때 박막의 두께는 350~1070 Å이었으며, 촉매의 첨가에 따른 두께 변화는 거의 없었다. 일반적으로 솔-젤 딥-코팅시 박막의 두께는 인상속도에 따라 지수적으로 증가하는 것으로 알려져 있으며, 본 실험에서도 그와 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 인상속도가 증가할수록 굴절률은 감소하였다. 그 이유는 인상속도를 증가하여 막의 두께가 두꺼워질수록 evaporation의 속도가 느려 수축이 완결되기 전에 박막이 건조되어 열처리시 박막의 치밀화가 방해받기 때문이라고 생각된다. 또한 인상속도가 증가할수록 박막이 불균질해지는 경향도 관찰되었 으므로 치밀하고 균질한 박막을 얻기 위해 이후의 실험에서는 인상속도를 4 cm/min로 고정하여 실험하였다.

C-II의 방법으로 열처리하여 제조한 박막의 촉매첨가 에 따른 치밀화 거동을 조사하기 위해 열처리온도에 따라 두께 및 굴절률을 측정하였다. 인상속도 4 cm/min로 인 상하여 코팅하였으며, 제조한 박막의 열처리 온도에 따른 두께 및 굴절률을 Fig. 7에 나타내었다. 중간열처리없이

최종열처리 온도에서 10분간 어닐링하여 박막을 제조하 여 측정하였으며, 그 결과 dipping 후 열처리에 의해 박막의 두께는 1/3로 감소하였다. 400°C 이하에서는 함 유된 유기물의 탈리에 의해 급격한 두께 감소를 보이고 있으며, 그 이상의 온도에서는 두께변화가 완만해졌다. 촉매에 따른 두께감소의 경향은 큰 차이를 보이지 않 았으며, 따라서 본 실험에서 첨가한 촉매영역에서는 촉 매의 첨가에 의한 박막의 치밀화 거동에는 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 박막의 굴절률은 열처리온도가 높아 짐에 따라 급격히 증가하여 540°C, 10분간의 열처리시 2.4 이상의 값을 나타내었으며, 이는 벌크 PZT의 굴절률 (2.4~2.6)에 상응하는 값으로 박막이 상당히 치밀화되어 있음을 나타내고 있다.

박막의 굴절률 결과로부터 Yoldas가 제안한 식<sup>10)</sup>에 의해 상대밀도를 계산하여 그 결과를 Table 2에 나타내 었다. 기공이 없는 박막의 굴절률은 bulk PZT의 굴절 률인 2.5라고 가정하여 계산하였다. 제조된 PZT 박막의 굴절률은 2.14~2.43의 값을 나타내었으며, 박막의 상대 밀도는 가장 치밀화 되었을 경우 93%이었다. 일반적으로 솔-젤 코팅시 열처리 단계에서 evaporation과 condensation은 중첩되어 일어나는데, 유기물의 탈리가 완결되기 전에 condensation 반응이 일어나 박막이 건조되면 그 이후에 일어나는 evaporation은 기공의 형성 및 크랙의 원인이 된다<sup>11)</sup>. 본 실험에서 중간열처리 단계를 배제하 였을 때 박막의 밀도가 상당히 증가한 것은 evaporation과 condensation 반응이 분리되어 일어나 유기물의 탈리에 따른 박막의 수축이 효과적으로 일어났기 때문 이라고 판단된다.

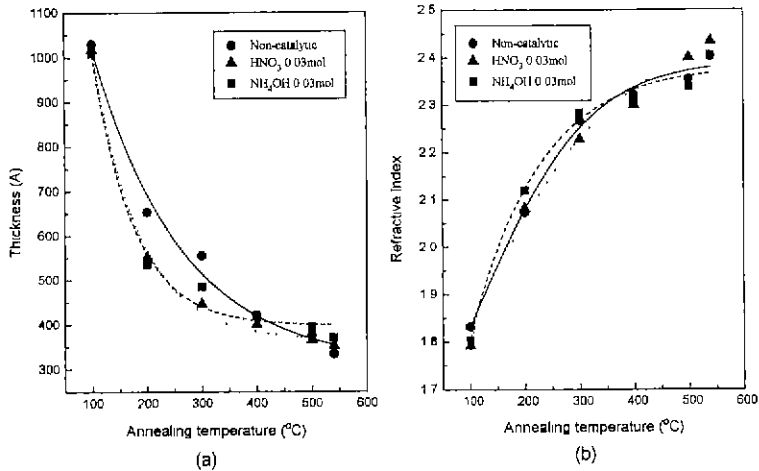


Fig. 7. (a) Thickness and (b) refractive index of PZT thin films annealed at various temperatures for 10 min (C-II method, withdrawal speed: 4 cm/min).

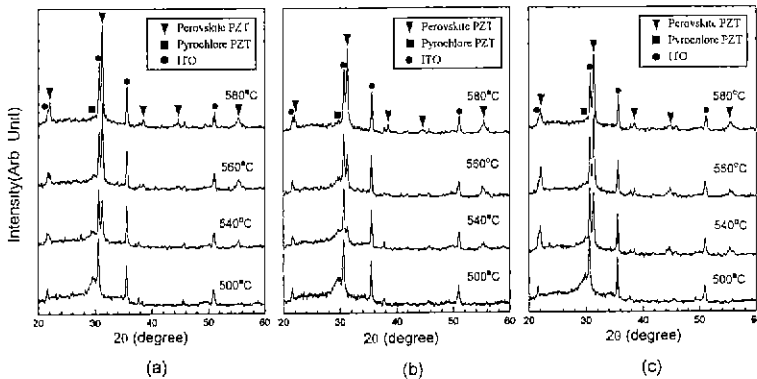


Fig. 8. XRD patterns of PZT thin films annealed at various temperatures for 30 min.; (a) Non-catalytic, (b) HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, and (c) NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol.

Table 2. Relative Density of PZT Thin Films Annealed at 540°C.

Catalytic Condition	Relative Density	Annealing Type	
		C-I	C-II
Non-catalytic		70.81%	90.04%
HNO <sub>3</sub> 0.03 mol		70.89%	93.80%
NH <sub>4</sub> OH 0.03 mol		68.35%	90.85%

4.4. 박막의 상전이

C-I 방법으로 ITO/Glass 기판에 촉매첨가 유무에 따라 제조한 박막의 XRD 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 500°C

에서는 대부분 파이로클로로상으로 존재하고 있으며 촉매의 첨가여부에 관계없이 540°C에서부터 페로프스카이트상으로의 전이에 의해 31.2° 부근에 페로프스카이트상 (110)면의 피크가 나타나기 시작하였으며 열처리온도가 높아질수록 회절강도는 증가하였다. 박막의 배향성은 나타나지 않았으며, 염기성촉매를 사용하였을 경우 젤 박막의 DTA 결과에서와 같이 유기물군이 400°C 이상 까지 산화물과 결합을 유지함으로써 비정질에서 파이로클로로상으로의 결정화를 방해하고, 페로프스카이트상의 안정 온도영역까지 비정질상이 유지되어 단일 페로프스카이트상의 형성에 유리하게 작용한 것으로 생각된다. XRD의 페로프스카이트 (110) 피크와 파이로클로로 (222) 피크의 강도를 이용하여 계산한 페로프스카이트 분율을

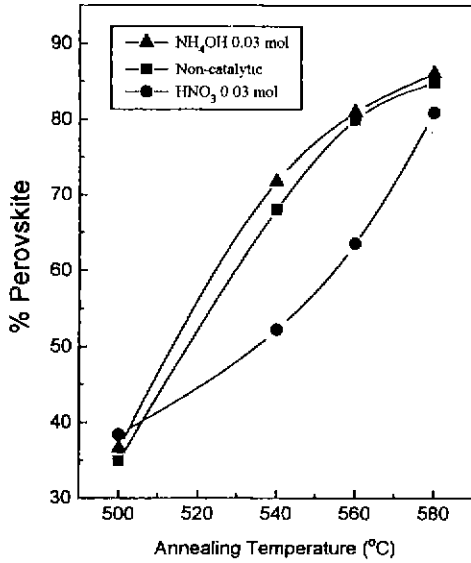


Fig. 9. Perovskite fraction of PZT thin films calculated by XRD peak intensity according to catalytic conditions and annealing temperatures.

Fig. 9에 나타내었다. 500~580°C의 열처리 범위에서 염기성 촉매를 첨가한 PZT 박막이 가장 높은 페로프스카이트분율을 나타내었으며, 540°C에서 가장 큰 분율차이를 나타냈다.

4.5. 미세구조

C-I 방법에 의해 제조한 박막의 촉매첨가 및 열처리 온도에 따른 SEM 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 500°C에서 파이로클로로 matrix에 페로프스카이트상의 'rosette' 이 핵생성되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 입자 성장에 의해 그 분율이 증가하였다. 또한 SEM 사진으로부터 페로프스카이트상은 핵생성 후 원형의 형태로 2차원적으로 성장함을 알 수 있었다. 또한 540°C에서의 미세구조결과 동심원형태로 성장한 입자가 나타나고 있는 것으로 보아 단계적인 입자성장이 일어났음을 알 수 있었다. XRD 결과에서는 560°C에서의 열처미시 대부분 페로프스카이트상으로 전이된 것으로 나타났으나, SEM 결과 상당한 양의 파이로클로로상이 존재하였다. 이는 파이로클로로상의 입경이 매우 작아 line broadening에

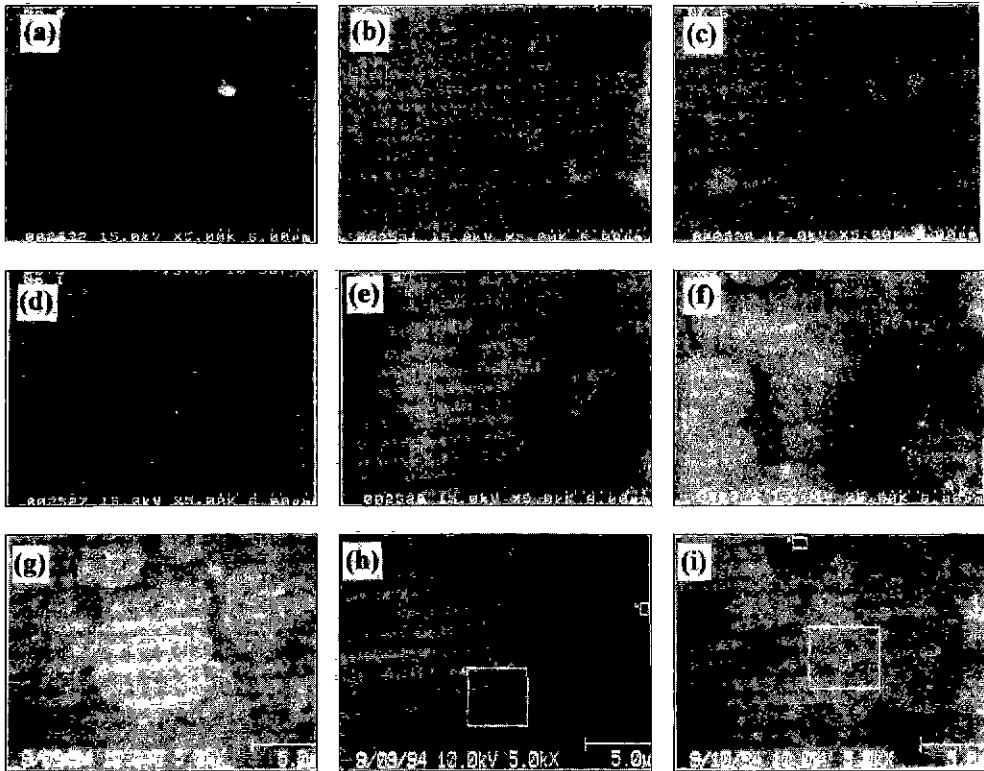


Fig. 10. SEM micrographs of PZT thin films according to catalytic conditions and annealing temperatures; (a) N500, (b) A500, (c) B500, (d) N540, (e) A540, (f) B540, (g) N560, (h) A560, and (i) B560 (500, 540, 560: annealing temperatures (°C), N: non-catalytic, A: HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, B: NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol).



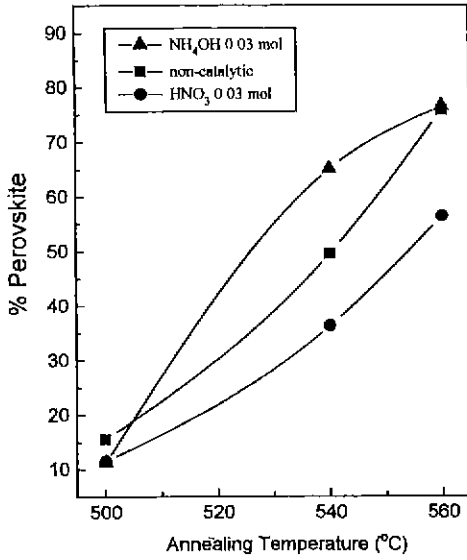


Fig. 11. Perovskite fraction of PZT thin films calculated from SEM images according to catalytic conditions and annealing temperatures.

의해 XRD를 통한 상의 확인이 어렵기 때문이며, image scanning으로 파이로클로로산과 페로프스카이트상의 분율을 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. XRD 결과에서와 마찬가지로 염기성 촉매를 첨가한 PZT 박막이 가장 높은 페로프스카이트 분율을 나타냈으며, XRD 결과에서보다 약 10~15% 페로프스카이트 분율이 낮게 나타남을 알 수 있다. 이는 XRD 결과만으로는 박막의 상전이 온도를 정확하게 추정할 수 없다는 것을 의미한다.

4.6. 박막의 조성분석

솔-젤 공정은 다성분계 세라믹스 제조시 조성조절이 용이하다는 장점을 가지고 있으나, 제조공정에서의 재현성이 문제시 된다. 따라서 C-I의 방법으로 제조하고자 한 조성인 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>와 정량분석으로부터 측정된 박막의 조성을 비교하므로써, 박막 제조공정의 정밀도 (accuracy)를 검증하기 위하여 AES 분석을 하였다.

Ar으로 스퍼터링한 PZT 박막의 AES spectra 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 10(g), (h), (i)의 1번영역인 페로프스카이트상의 분석결과 PZT 성분에 해당하는 Pb (94 eV), Zr(115 eV), Ti(387 eV) 및 O(517 eV) 피크가 각 위치에서 나타나고 있으며, 촉매첨가에 따라서는 차이가 없었다. 한편 모든 박막에서 탄소(272 eV)가 발견되었으므로 이를 확인하기 위해 염기성 촉매를 첨가한 박막의 스퍼터링에 따른 각 성분의 강도를 측정하므로써 박막의

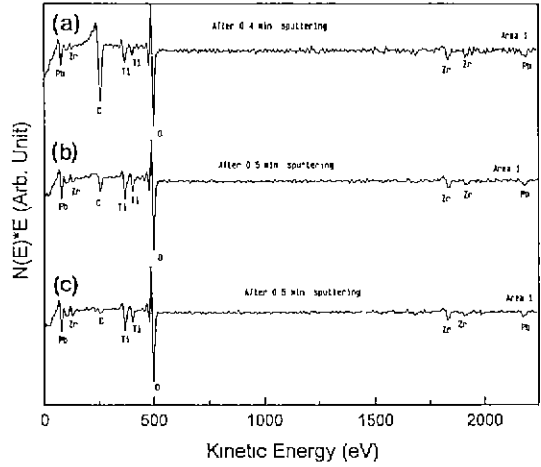


Fig. 12. AES spectra of PZT thin films coated on ITO glass substrate; (a) non-catalytic, (b) HNO<sub>3</sub> 0.03 mol, and (c) NH<sub>4</sub>OH 0.03 mol.

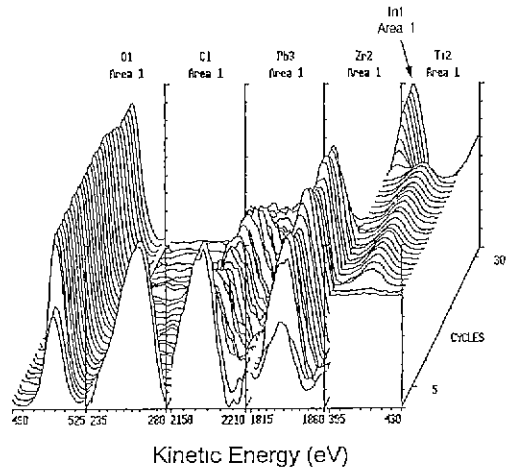


Fig. 13. AES depth profile of 0.03 mol NH<sub>4</sub>OH added PZT thin film annealed at 560°C.

두께에 따른 조성분포를 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그 결과 탄소는 박막의 표면에만 상당량 존재하며 박막 내부에는 미량만이 존재하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 박막표면의 탄소는 박막표면에 흡착되어 있는 hydro-carbon이며, 박막내부의 탄소는 박막의 열처리시 탈리되지 못한 잔류탄소로 생각된다.

Fig. 14는 스퍼터링 시간에 따라 측정된 peak-to-peak intensity로부터 염기성 촉매가 첨가된 PZT 박막의 depth profile을 한 결과이다. PZT 각 성분은 박막의 전 두께에 걸쳐 균일하게 분포하고 있으며, 이로부터 본

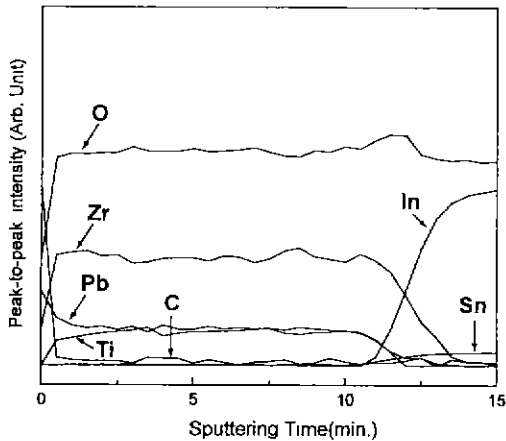


Fig. 14. AES depth profile of 0.03 mol NH<sub>4</sub>OH added PZT thin film as a function of sputtering time.

실험에서 제조한 PZT 박막은 두께에 따라 균일한 조성을 갖는 박막임을 확인할 수 있었다. 스퍼터링 속도는 약 100 Å/min이었으며, depth profile로부터 측정된 박막의 두께는 약 1300~1400 Å으로 ellipsometer로 측정된 결과와 잘 일치하고 있었다.

### 5. 결 론

솔-젤법에 의한 PZT 솔 제조시 산성 또는 염기성 촉매의 첨가가 PZT 박막의 치밀화 및 결정화 거동에 미치는 영향에 대한 결과는 다음과 같다.

1. PZT 솔 제조시 측정된 안정한 코팅용 솔의 pH 영역은 5.2~9.3이었으며, 산성촉매의 첨가는 가수분해를 가속하여 highly condensed particulate 형태의 구조를 가진 솔이 형성되고, 염기성촉매를 첨가하였을 경우에는 weakly branched polymeric 형태의 솔구조가 형성되었다.

2. 촉매첨가에 따른 박막의 치밀화 거동에는 차이가 없었으며, 중간열처리를 배제한 C-II의 방법으로 제조한 박막의 굴절률은 540°C, 10분 열처리시 2.4, 상대밀도는 90% 이상이었다.

3. 촉매의 첨가여부에 관계없이 540°C에서부터 페로프스카이트상으로의 전이가 나타나기 시작하였으며 열처리온도가 높아질수록 염기성촉매를 사용하였을 경우 파이로클로로상이 가장 억제되고 페로프스카이트상으로의 전이가 효과적으로 진행되었다. 이는 염기성촉매의 첨가로 솔 제조 단계에서 가수분해 및 축합반응속도의

조절에 의해 polymeric 형태의 분자구조가 형성되어 박막형성시 효과적으로 상전이가 진행되었기 때문이다.

4. AES 분석결과, PZT 성분에 해당하는 Pb(94 eV), Zr(115 eV), Ti(387 eV) 및 O(517 eV) 피크가 각 위치에서 나타났으며, 촉매첨가에 따른 차이는 없었다. 또한 PZT 각 성분은 박막의 전 두께에 걸쳐 균일하게 분포하고 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 핵심전문 연구과제의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M. Sayer, C.V.R. Vasant Kumar, D. Barrow, L. Zou and D.T. Amm, "Integrated Piezoelectric Devices from Thin Film Ferroelectrics," *Mat Res Soc. Proc.*, **243**, 39-48 (1992).
2. K. Sceenivas, M. Sayer, D.J. Baar and M. Nishioka, "Surface Acoustic Wave Propagation on Lead Zirconate Titanate Thin Films," *Appl. phys Lett.* **52**(9), 709-711 (1988).
3. M. ishida, H. Mastunami and T. Tanaka, "Electro-optic Effects of PLZT Thin Films," *Appl. Phys Lett.*, **31** (7), 433-434 (1977).
4. R. Moazzami, C. Hu and W.H. Shepherd, "Electric Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications," *IEEE Transactions on Electron Devices*, **30**(9), 2044-2047 (1992).
5. C.J. Brinker, "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure," *Noncrystalline Solids*, **100**, 31-50 (1988).
6. Sol-Gel Science; pp 788-826. Edited by C.J. Brinker, G.W. Sherer, Academic Press, Boston, MA, 1990.
7. Sol-Gel Scienco; pp 42-59. Edited by C.J. Brinker, G. W. Sherer, Academic Press, Boston, MA, 1990.
8. 김병호, 홍권, 조흥연, "솔-젤법에 의한 강유전성 PZT 박막의 제조; (I) 킬레이팅 에이전트를 이용한 안정화 PZT 졸의 합성 및 박막의 제조," *한국요업학회지*, **31**(7), 804-812 (1994).
9. C.J. Brinker and A.J. Hurd, *et al*, "Sol-Gel Thin Film Formation," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **99**(10), 862-877 (1991).
10. B.E. Yoldas, "Investigation of Porous Oxides as an Antireflective Coating for Glass Surfaces," *Applied Optics*, **19**, 1425-1429 (1980).