

Sol-Gel 법에 의한 $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 薄膜의 物理的 特性



Physical Properties of $PbZrO_3-PbTiO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Thin Films by Sol-Gel Method

임무열*, 구경완**, 김성일**, 유영각***

(Moo-Yeol Lim, Kyung-Wan Koo, Sung-Il Kim, Young-Kag Yoo)

Abstract

$PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZT-PNN) thin films were prepared from corresponding metal organics partially stabilized with diethanolamine by the sol-gel spin coating method. Each mol ratio of PT:PZ:PNN solutions were #1(50:40:10), #2(50:30:20), #3(45:35:20), #4(40:40:20), #5(40:50:10), #6(35:45:20) and #7(30:50:20) respectively. The spin-coated PZT-PNN films were heat-treated at 350 °C for decomposition of residual organics, and were sintered from 450 °C to 750 °C for crystallization. The substrates, such as Pt and Pt/TiN/Ti/TiN/Si were used for the spin coating of PZT-PNN films. The perovskite phase was observed in the PZT-PNN films heat-treated at 500 °C. The crystalline of the PZT-PNN films was optimized at the sintering of 700 °C. By the result of AES analysis, It is confirmed that the films of TiN/Ti/TiN was a good diffusion barrier and that co-diffusion into the each films was not observed.

Key Word (중요 용어) : $PbTiO_3-PbZrO_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, sol-gel method, perovskite phases, ceramics thin films, morphotropic phase boundary

1. 서 론

$Pb(Zr-Ti)O_3$ 는 상계계의 특성을 이용한 강유전 및 압전 재료이다. $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 가 몰비로 52:48일 때 상전이($PbZrO_3$ 측에서 삼방정, $PbTiO_3$ 측에서 정방정)가 생기고, 유전율과 전기 기계 결합 계수에도 극대가 나타난다¹⁾. 상전이에서의 고 유전율, 고 결합인 상태가 넓은 온도 범위에 걸쳐 유지되기 때문에 압전 세라믹스 응용에 적합하다. 뿐만아니라, PZT에 복합 페로브스카이트(perovskite)형 화합물($AB_1B_2O_3$)을 첨가하여 조성을 변화시키거나, hardner, softner, stabilizer 등 미량의 첨가물을 가함으로써 전기 기계 결합 계수, 유전율, 기계적 품질 계수 등의 특성을 크게 변화시킬 수 있어서, 원하는 사용

목적에 따라 적절한 특성을 가진 재료를 얻을 수 있다는 장점도 갖고 있다²⁾.

재료를 박막화하게 되면 bulk에서 얻을 수 없는 좋은 특성을 얻을 수 있는데, 그 이유는 두께가 얇게 되는 형상효과 뿐만 아니라 제조 공정을 인위적으로 조절하여 비교적 순수한 상을 얻을 수 있고 재료의 조직, 화학 조성 등을 정밀하게 조절할 수 있기 때문이다. 특히 박막 기술은 높은 용점을 갖는 금속 및 요업 재료를 낮은 온도에서 쉽게 형성할 수 있으며, 박막의 소형화와 집적화가 용이하고, 아주 얇은 초박막 제작이 가능하여 bulk 재료에서 얻을 수 없는 기계적, 화학적, 전자기적, 광학적 특성을 갖춘 재료를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

PZT계 박막을 제조하는 공정으로는 DC 스퍼터링법, rf 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법, 레이저 ablation법, 유기 금속 화학 증착법(MOCVD), 졸-겔법 등이 있다³⁾.

졸-겔법은 유기 금속을 출발원료로 제조한 용액 으로부터 코팅-건조-축합(겔화)-소결의 과정

* : 충남대학교 물리학과

** : 영동공과대학교 전자공학부

*** : 충청전문대학 전자과

접수일자 : 1996년 7월 4일

심사완료 : 1996년 11월 8일

을 통해 고상의 무기 재료를 제작하는 방법으로 상온에서 액상의 시료를 다루기 때문에 공정이 간편하고 성분비를 정확하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다⁴⁾. 이러한 연유로 최근 산화물계 초전도 막이나⁵⁾ 강유전성 박막, 압전 박막 등의 제작에 많이 이용되고 있다^{6),7)}. 특히 졸-겔법은 실험실 수준에서 비교적 손쉽게 원하는 물질을 제작할 수 있기 때문에, 본 연구에서는 졸-겔 스펀 코팅법을 박막 제조 방법으로 택하였다.

2성분계 PZT와 혼합할 제3성분의 페로브스카이트 화합물은 PZT와의 반응성, 고용체가 된 후의 특성 등도 고려하여 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 선택하였다. $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹스에 대해서는 1965년에 구 소련의 E.A. Buyanova 등(1965)이 최초로 연구하여 조성비에 따른 전기적 특성과 압전 특성에 대해 보고하였고⁸⁾, 일본의 Fuda등(1985)이 액츄에이터 특성에 대해⁹⁾, Ogawa 등(1986)이 전계 특성에 대해 보고하였다¹⁰⁾. 국내의 연구로는, 손 등(1988)이 45PNN-36PT-19PZ 상경계 조성에서 유전 및 압전 특성이 가장 우수하다고 보고하였고¹¹⁾, 정등(1989)이 온도 변화에 따른 압전 변위 특성에 대해 보고한 바 있다¹²⁾. 또한 PZT-PNN 계에 다른 원소를 치환하여 제 특성 변화에 대한 연구도 다수 보고되었다.

그러나, 위의 연구들은 모두 bulk 세라믹스에 관한 연구이고 PZT-PNN계 박막에 대한 연구는 아직 전무한 실정이다.

본 연구에서는 PZT-PNN 3성분계 박막을 소결 온도와 재료를 이루는 각 성분인 $PbZrO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 성분비를 7가지로 나누어서 제조하였고, 이러한 조성의 변화에 따른 박막의 물리적 특성을 연구하였다. 그리고 이를 토대로 결정성이 가장 양호한 박막의 제조 조건을 확립하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. PZT-PNN 박막의 제작

2-1-1. 하부 전극(기판)의 제작

3성분계 PZT-PNN 세라믹스 박막을 성장시키는데 사용한 기판은 실리콘 웨이퍼 위에 백금을 스퍼터하여 사용하였다. 열처리시 금속과 실리콘 계면에서 실리사이드의 형성과 하부기판과 박막의 구성원소들이 상호 확산되는 것을 방지하기 위해, 백금과 실리콘 사이에 티타늄을 스

퍼터하여 버퍼층으로 사용하였다. 또한 티타늄의 상 하부 경계면을 질화하여 상부 전극의 백금 및 하부 기판의 실리코과의 반응을 최소화하였다. 기판의 개략적인 구조를 그림 1에 나타내었다.

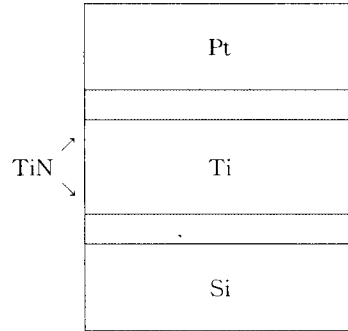


그림 1. PZT-PNN 세라믹스 박막의 성장에 사용된 하부 기판의 구조.

Fig. 1. Substrate structure used for the growing of PZT-PNN ceramics film.

2-1-2. 코팅 용액의 제조

$PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 3성분계 세라믹스 박막을 졸-겔 스펀 코팅법으로 제작하기 위하여 사용된 시약의 세부 내용을 표 1에 나타내었다.

졸-겔 공정은 원료 물질로 무기물이나 유기화합물을 사용하며 유기 용매에서 가수분해(hydrolysis)와 축합(condensation)을 일으켜 M-O-M 결합의 무기 폴리머 형태를 만든다. 무기화합물에 있어 가수분해는 aquo 이온(MO_nH_{2n})^{z+}으로부터 proton을 제거하여 hydroxo(M-OH) 또는 oxo(M=O) ligand를 형성한다⁶⁾.

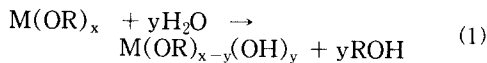
졸-겔 공정에서 유기 금속의 원료로 가장 많이 사용되는 것은 알콕사이드(alkoxide)이다. 알콕사이드는 일반식 $M(OR)_x$ (여기서 M: metal, R: alkyl 기)로 표시되는 금속과 알킬기가 결합된 금속 유기화합물을 일컫는다. 알콕사이드는 공기 중에서 가수분해하여 수산화물로 변화하므로 알콕사이드를 취급할 때는 수분이 없는 분위기에서 행하여야 한다.

용액 내부에서부터 혹은 외부로부터 수분이 혼입되면 가수분해 반응에 의해 고분자화가 진행되며, 알콕사이드의 가수분해 반응은 다음과 같다¹³⁾.

표 1. PZT-PNN 스펀 코팅용 졸 용액 제조에 사용된 시약

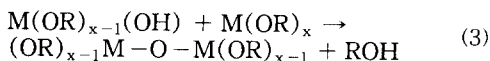
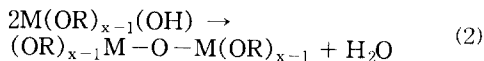
Table 1. Materials for the PZT-PNN spin coating solution.

시약명	등급 및 제조원
lead(II) acetate trihydrate Pb(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₃	99.999% Aldrich
zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	99.9% Aldrich
titanium(IV) isopropoxide Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	99.999% Aldrich
nickel(II) acetate tetrahydrate Ni(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₄	99.998% Aldrich
niobium(V) ethoxide Nb(OC ₂ H ₅) ₅	99.999% Aldrich
isomethoxyethanol CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	HPLC Aldrich
diethanolamine HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	98.5% Junsei



여기서 R: alcohol group

부분 가수화된 종류들은 고분자화 또는 축합 반응에 의해 M-O-M 결합을 형성할 수 있다. 두개의 OH 그룹이 서로 반응하면 M-O-M 결합을 이루면서 H₂O를 만들게 되고, 하나의 OH 그룹이 하나의 OR 그룹과 반응하면 M-O-M 결합을 만들고 다른 알콜(ROH)을 만든다¹³⁾.



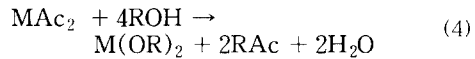
위의 반응이 진행되면 삼차원적인 망목 구조를 형성하게 되고 결국 전체적으로 유동성을 잃은 겔이 된다. 졸-겔 공정에서 겔화 시간은 어느 정도까지 적당한 양의 H₂O를 사용하여 조절할 수 있으며 용매, 온도, complex ligand, pH

값도 영향을 주는 인자로 작용한다.

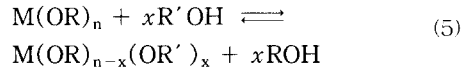
출발 물질은 금속 아세테이트와 금속 알콕사이드이며, 용매는 iso-methoxy-ethanol(IME)을, 개질제(안정화 물질)로는 diethanolamine(DEA)을 사용하였다.

유기 금속을 용매인 알콜에 용해시키면 유기 금속에 결합되어 있는 알콜과 용매의 알콜기가 서로 치환되는 알콜 치환반응이 일어난다.

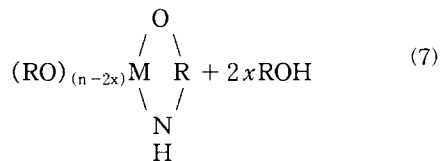
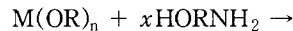
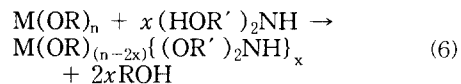
금속 아세테이트의 IME에 대한 알콜 치환반응은 다음과 같다¹³⁾.



여기서 Ac = CH₃COO, R = CH₂OCH₂CH₂ 알콕사이드의 알콜 치환 반응은 다음과 같다.



개질제로 사용한 diethanolamine [(DEA, (HN(CH₂CH₂OH)₂)]은 용점 28°C, 비등점 217°C, 비중 $d^{20} = 1.097$ 인 액상의 물질이며, DEA와 금속 알콕사이드의 반응식은 다음과 같다¹³⁾.



용액의 제조 과정을 그림 2에 나타내었다. 금속 아세테이트를 과량의 IME 용액에 넣고, 아세테이트 내의 수분을 제거하기 위해 120°C에서 분류와 증류를 하였다. 급격한 온도 상승을 방지하고 온도의 안정성을 유지하기 위해 오일 중탕으로 가열하였다. 가수분해를 방지하기 위해 건조한 질소 분위기로 유지된 글로브 박스 내에서 실험을 행하였다. IME에 용해한 각각의 용액을, Pb-Zr과 Pb-Ti는 1:1 물비로, Pb-Ni-Nb는 1:1/3:2/3 물비로 혼합하였다. 각 성분들의 결합성을 줄이기 위해 76°C의 온도를 유지하면서 질소 분위기에서 5시간 동안 교반하였다. Pb-Ti, Pb-Zr 및 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3}) 용액의 물비를

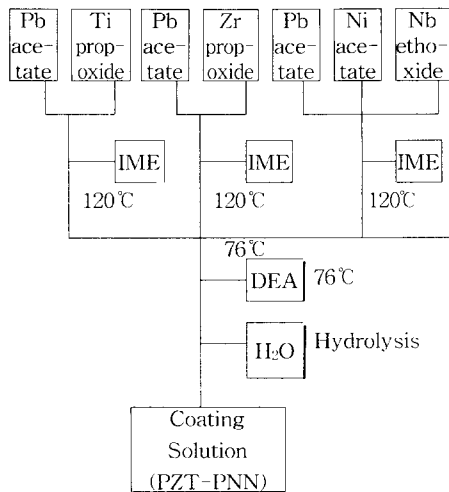


그림 2. 3성분계 PZT-PNN 용액의 제조 공정 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of the fabrication of 3 compound PZT-PNN solution.

각각 #1 50:40:10, #2 50:30:20, #3 45:35:20, #4 40:40:20, #5 40:50:10, #6 35:45:20, #7 30:50:20 mol%로 혼합하여 혼합비가 다른 7 종류의 용액을 제조하였다. 이와 같이 혼합된 용액에 최종적으로 DEA를 전체 원료에 대해 3 몰비로 혼합 교반하고, 최종 용액의 IME에 대한 원료의 물비를 0.1 몰비로 맞추기 위해 절소 분위기에서 분류하였다.

2-1-3. 코팅 용액의 점도 측정

스핀 코팅 방법의 장점은 막의 두께를 균일하게 할 수 있다는데 있다. 이러한 경향은 기판의 회전으로 인한 원심력과 반대 방향으로 향하는 점성이 균형을 이루기 때문에 일어난다. 최종 막의 두께는 스피너의 회전 속도와 코팅 용액의 점도의 함수로 결정되기 때문에, 막의 두께를 조절하기 위해 제조된 코팅 용액의 점도를 측정하였다. 점도 측정에 사용된 장비는 HAAKE VT-500이다.

2-1-4. 스핀 코팅

앞에서 언급한 바와 같이 3성분계 졸 용액은 건조-축합 과정을 거쳐 겔화하는데, 폴리머 겔의 형성은 코팅 용액에 H_2O 를 첨가함으로써 겔화를 촉진할 수 있다. 코팅 전에 졸 용액에 H_2O 를 전체 원료에 대해 3 몰비로 첨가한 후 코팅 용액으로 사용하였다. 스핀 코팅 시에 스피너의

회전속도는 초기 12초 동안은 800 rpm으로 최종 회전속도는 3000rpm으로 하였다.

2-1-5. 코팅 용액의 열 중량 분석

코팅이 완료된 기판은 자연 건조 후에 막의 치밀화와 결정화를 위해 열처리 과정을 밟게 된다. 열처리 과정 초기에 잔류 유기물이 휘발하고, 온도가 보다 높아지면 잔류 탄소가 제거되는데 이러한 과정을 자세히 밝히기 위해서는 용액의 온도 변화에 따른 중량 변화를 조사하여야 한다. 본 연구에서는 TGA analyzer를 사용하여 코팅 용액의 열 중량 변화를 조사하였다.

2-1-6. 코팅된 기판의 열처리

코팅된 기판의 열처리는 졸 용액 내의 잔류 유기화합물을 제거하고 박막을 산화하여 결정성을 갖도록 하는 과정으로, 열처리 동안에 기판과 박막 사이의 열팽창 계수 차이로 인하여 막에 균열이 일어나기 쉽다. 또한 최종 소결 온도에 따라 막의 결정성이 달라지게 되기 때문에 열처리 조건의 선정은 매우 중요하다 하겠다. 열처리 조건은 열 중량 분석 결과를 바탕으로 건조온도는 $120^\circ C$ 로, 예비소결온도는 $350^\circ C$ 로 선정하였다. 소결 과정은 예비 소결과 본 소결로 나누어서 실시하였으며, 본 소결은 소결온도를 $450^\circ C \sim 700^\circ C$ 범위에서 $50^\circ C$ 간격으로 변화시키면서 소결온도 변화에 따른 결정성 및 전기적 특성 변화를 조사하였다.

2-2. 박막의 물리적 특성 평가

2-2-1. 박막의 구성 원소 분석

열처리 공정 동안에 기판으로 사용한 Si와 하부 전극으로 사용한 Pt 및 박막의 구성 원소들의 상호 확산 여부와, 박막의 구성 원소의 성분이 깊이에 따라 일정한 양을 나타내는지 하는 것을 조사하기 위해 박막의 깊이에 따른 AES(Auger Electron Spectroscopy)분석을 행하였다.

2-2-2. 박막의 결정성 평가

세라믹스 박막은 bulk 시료와는 여러 면에서 그 성질이 다르다. 특히 결정화하는 단계에서는 하부 전극의 격자 상수와 bulk 세라믹스의 격자 상수가 유사한 방향으로 박막의 결정이 성장하게 된다. 박막의 결정성 여부는 강유전성과 압전성을 나타내는데 중요한 요소로 작용하기 때문에, 결정성을 조사하는 것은 매우 중요하다.

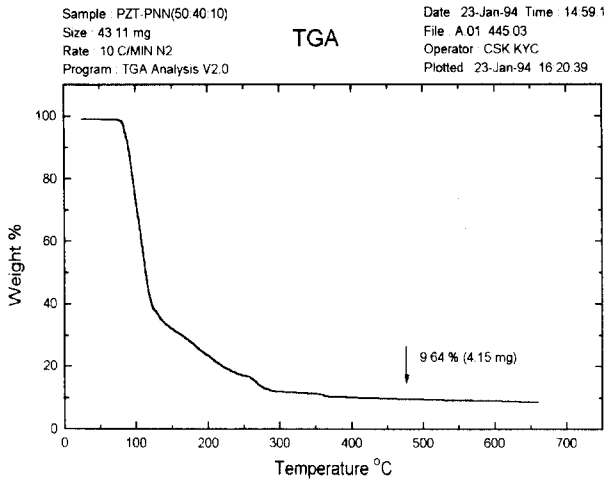


그림 3. PZT-PNN 졸 용액의 열중량 분석
 Fig. 3 TGA analysis of PZT-PNN sol solution.

본 연구에서는 박막 XRD $\text{CuK}\alpha$ 1.5406Å을 이용하여 2θ 를 $25^\circ \sim 60^\circ$ 범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 박막의 결정 피크를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PZT-PNN 코팅 용액의 점도 및 열중량 분석

그림 3은 3성분계 PZT-PNN #1번 졸 용액 (50:40:10 mol 비)을 열중량 분석한 것이며, 그

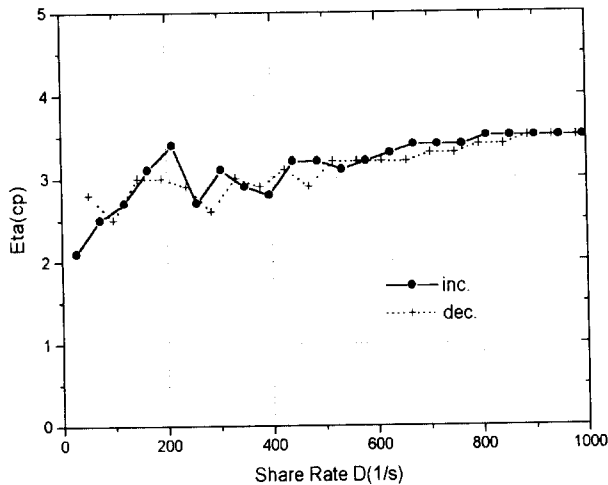
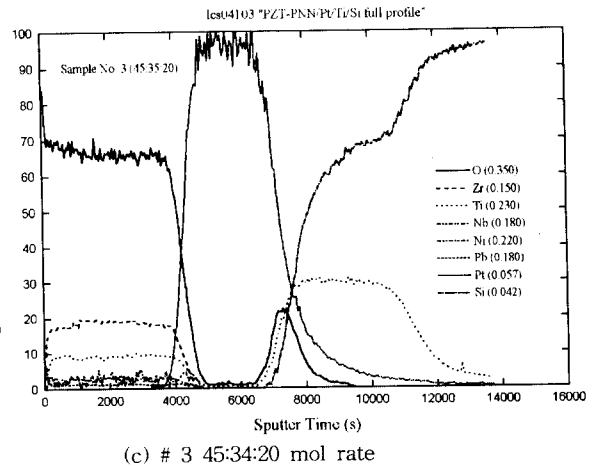
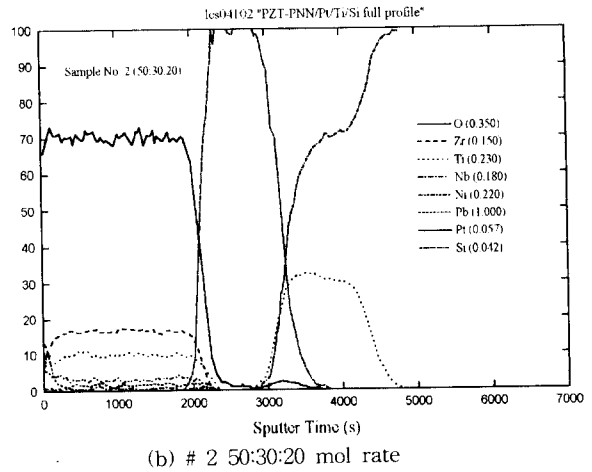
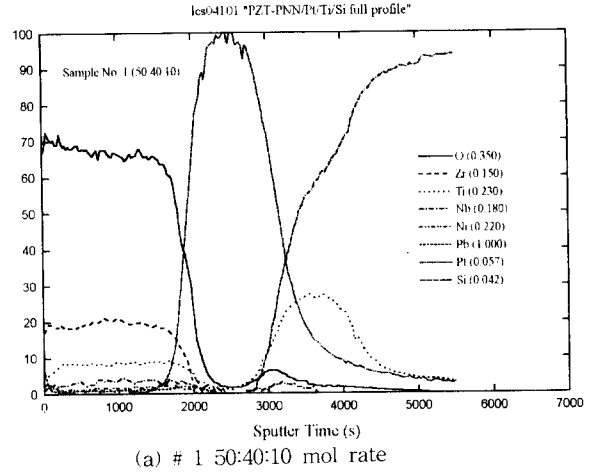
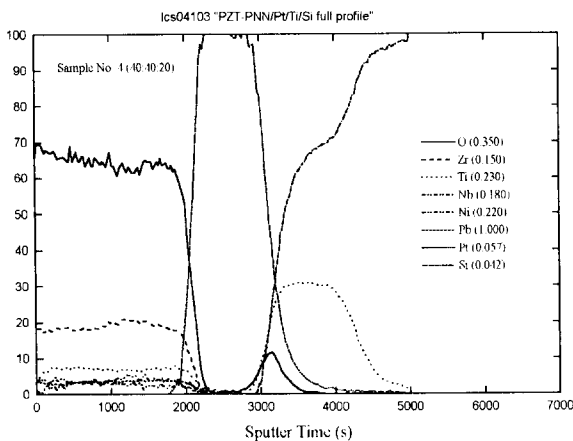


그림 4. PZT-PNN 졸 용액의 점도
 Fig. 4. Viscosity of PZT-PNN sol solution.

림 4는 용액의 점도를 측정한 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 PZT-PNN 졸 용액은 약 90°C 까지는 중량 변화가 매우 적다가 90°C 부터





(d) # 4 40:40:20 mol rate

그림 5. PZT-PNN 박막의 AES 분석

Fig. 5. AES analysis of PZT-PNN thin films.

120°C까지 급격한 중량 변화를 보이고 120°C에서 270°C 사이에서는 약간 큰 중량 감소를 그리고 270°C 이상에서는 중량 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 따라서 3성분계 PZT 용액의 건조 온도는 90°C ~ 120°C로 예비 소결 온도는 300°C ~ 400°C 정도가 적당하다고 생각한다. 이를 참고로 하여 박막의 건조 온도는 120°C로, 예비 소결 온도는 350°C로 하였다.

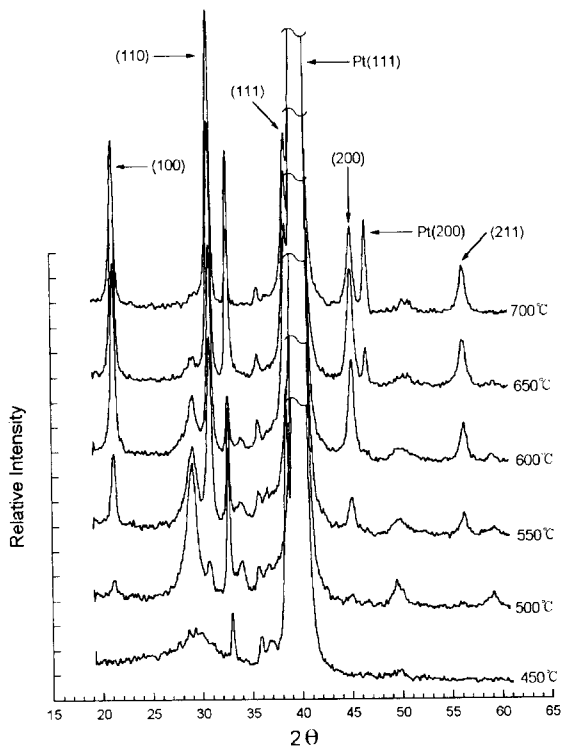
PZT-PNN 졸 용액의 점도는 share rate가 70 이상일 때 나타내는 값인 3.5 cp이다.

3-2. 박막의 특성 평가

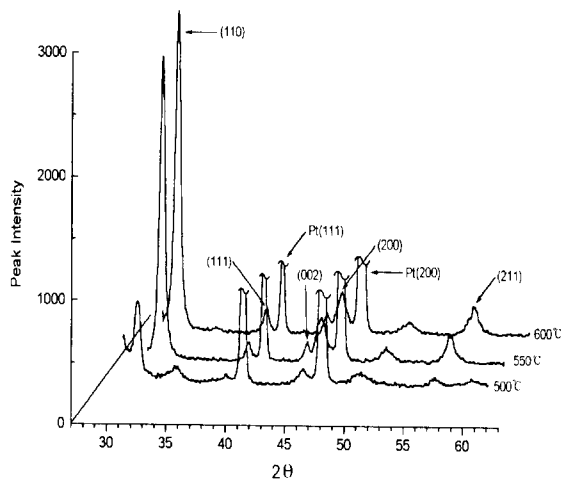
3-2-1. 박막의 구성 원소 분석

그림 5는 PZT-PNN 세라믹스 #1 ~ #4 박막의 Auger 분석 데이터이다. 그림에서 보는 바와 같이 전체 박막에서, 하부 기판의 성분인 실리콘과 버퍼 층인 티타늄 및 박막의 구성 원소들이 서로 확산되지 않은 것을 알 수 있다. 만일 티타늄 버퍼 층의 두께를 너무 두껍게 하면, 티타늄의 결정성이 하부 전극인 백금의 결정성에 영향을 주어 백금 위에 성장시킨 박막의 결정 성장을 저하시킬 수 있다. 또한 버퍼 층의 두께가 너무 얇게 되면 각 원소들의 상호 확산을 방지하지 못하기 때문에, 버퍼 층의 두께를 적절하게 선정하는 것은 박막의 결정 성장과 전기적 특성에 매우 중요한 일이다. AES 데이터에서 실리콘 값이 티타늄 버퍼 층과 상부전극 사이의 계면에서 거의 0값을 나타낸 것을 보면 본 실험에서 설정한 버퍼 층 조건이 매우 적절

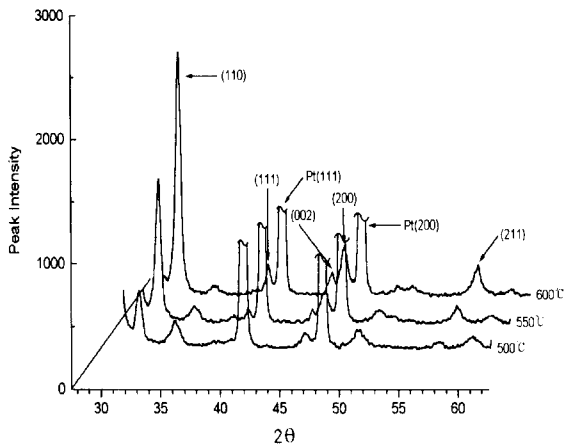
하였다고 생각한다.



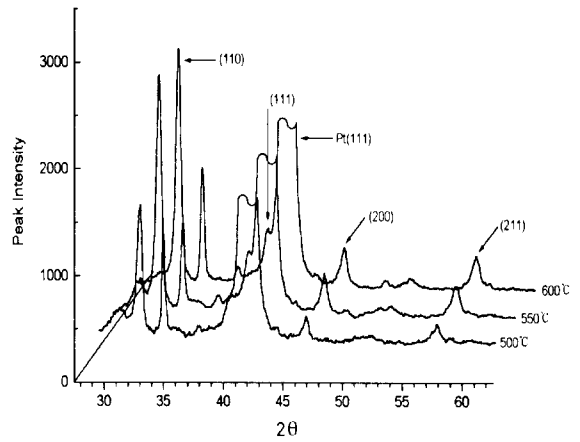
(a) Pt 기판상의 # 1 박막



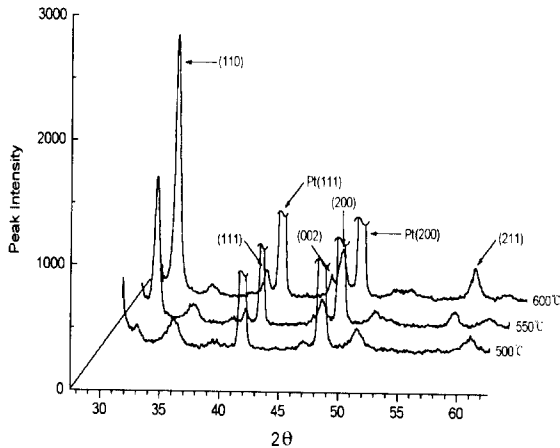
(b) # 1 (50:40:10 mol%)



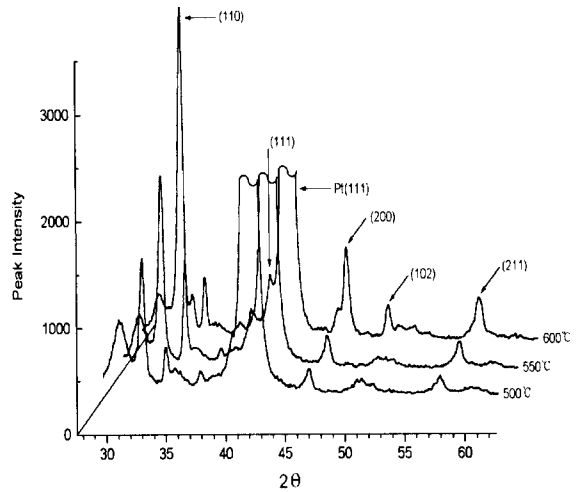
(c) # 2 (50:30:20 mol%)



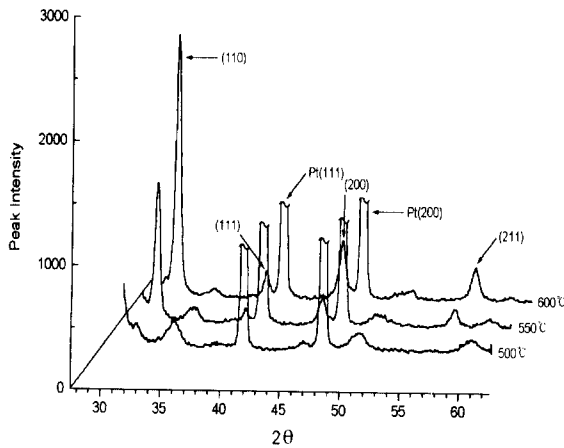
(f) # 5 (40:50:10 mol%)



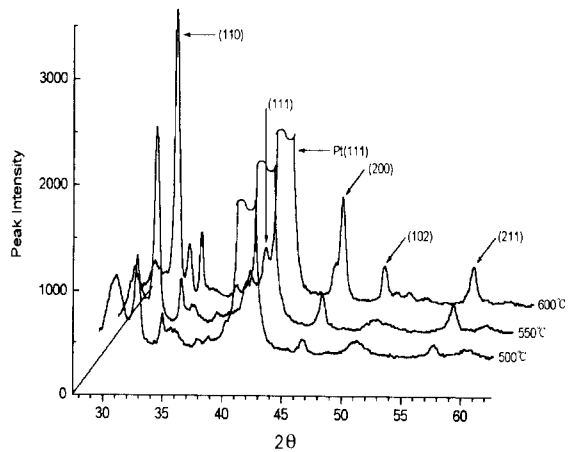
(d) # 3 (45:35:20 mol%)



(g) # 6 (35:45:20 mol%)



(e) # 4 (40:40:20 mol%)



(h) # 7 (30:50:20 mol%)

그림 6. PZT-PNN 박막의 XRD
Fig. 6. XRD of PZT-PNN thin films.

3-2-2. 박막의 결정성 평가

박막 X-선 회절 장치를 사용하여 순수한 백금 기판 위에 성장시킨 3성분계 PZT-PNN 박막과 Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판 위에 성장시킨 박막의 결정 상태를 소결 온도에 따라 비교하였다. 백금 기판 상의 박막은 #1 (50:40:10 mol%) 용액을 450°C ~ 700°C로 소결한 것이며(그림 6 a). Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판 상의 박막은 7종류의 용액을 각각 500°C, 550°C, 600°C로 소결하였다.(그림 6 b ~ h).

Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판 상에 성장시킨 PZT-PNN 박막의 결정성은 다음과 같다. #1 ~ #7 박막 모두 bulk의 주피크인 (110) 피크가 주피크로 나타난다. (200) 피크는 bulk에서 정방정계에 해당하는 #1 ~ #3 박막과, 삼방정계에 해당하는 #4, 그리고 삼방정계에 해당하는 #5 ~ #7 박막 모두에서 나타나지만, (002) 피크는 정방정계인 #1 ~ #3 박막(그림 6 b ~ d)에서만 나타난다. 각 피크 공히 소결 온도가 높아질수록 피크 강도가 커지며, 500°C의 소결에서는 비교적 피크 강도가 약한 것을 알 수 있다.

백금 기판에 성장시킨 PZT-PNN #1 박막의 경우 (그림 6 a) Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판의 경우와 마찬가지로 (110) 피크가 주피크로 나타난다. 450°C에서 소결한 박막은 비정질상을 보이며, 500°C에서 결정화가 시작되는 것으로 보이고, 550°C에서부터 본격적으로 결정화되는 것으로 생각한다. 피크의 강도는 소결 온도가 증가할수록 커지고, 700°C 소결에서 가장 큰 값을 나타내었다. 500°C에서 나타난 pyrochlore 상은 550°C부터 페로브스카이트 상으로 전이되는 것을 확인할 수 있었다. Pt/TiN-Ti-TiN/Si 기판의 경우 500°C에서도 페로브스카이트 상이 형성되는 것과 비교하면 순수한 백금 기판에서의 결정화 온도가 보다 높다고 생각한다. PZT-PNN 박막의 결정성은 700°C의 소결 온도에서 가장 양호하다고 할 수 있다.

PZT-PNN 박막의 결정형은 앞에서 기술한 바와 같이 $PbTiO_3 : PbZrO_3 : PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 의 몰비가 40:40:20 mol%에서 정방정계와 삼방정계가 함께 존재하는 상경계(MPB)를 나타내고, $PbTiO_3$ 몰비가 증가하면 정방정계로, $PbZrO_3$ 몰비가 증가하면 삼방정계로 변화하게 된다. 정방정계에서 결정 축의 길이는 $a=b<c$ 가 되고, 삼방정계에서는 $a=b=c$ 로 세 축의 길이가 서로 같게 된다.

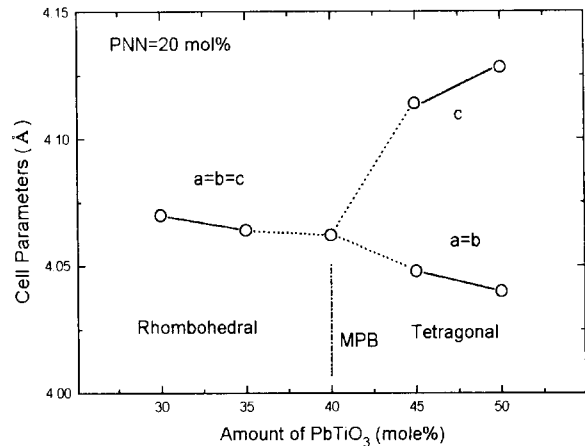
XRD 분석 결과로 나온 Miller 지수 ($h k l$)을

통해 각 결정 축의 길이를 계산할 수 있는데 그 식은 다음과 같다¹⁴⁾.

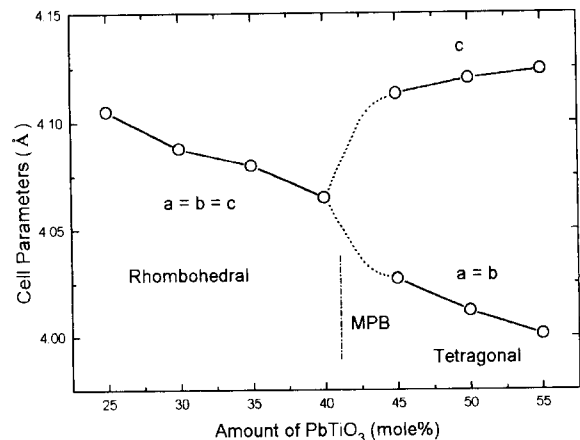
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

Miller 지수 (002)와 (200) 데이터를 위 식에 대입하여 PT:PZ:PNN 몰비의 변화에 따른 결정 축 길이의 변화를 그림 7 (a)에 나타내었다. 정방정계의 경우 c축의 길이가 a축의 길이보다 길기 때문에 (002)의 격자 상수 d_{002} 가 (200)의 격자 상수 d_{200} 보다 크게 나타난다. 삼방정계의 경우 세 축의 길이가 같기 때문에 (002) 격자 상수와 (200) 격자 상수가 같고, 2θ 값도 서로 구분할 수 없게 된다.

그림 7 (a)에 PZT-PNN(PNN=20mol%) 박막의 상경계 근방에서의 결정축 변화를 나타내었다. 그림 7 (b)에는 $Pb(Zr-Ti)O_3$ bulk의, 그림 7



(a) PZT-PNN thin film



(b) $Pb(Zr-Ti)O_3$ bulk

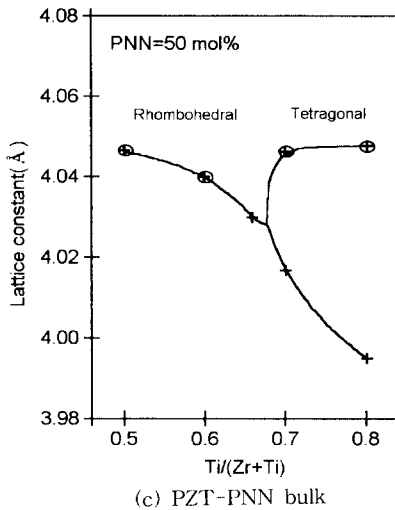


그림 7. PT 함량에 대한 소결시료의 격자상수 변화

Fig. 7. Lattice constant of sintered samples as a function of PT content.

(c)에는 PZT-PNN(PNN=50mol%) bulk의 결정축 변화를 나타내었다. 박막의 결정축 변화를 bulk 세라믹스들과 비교하였다. 삼방정계에서는 PZT bulk의 결정축 길이가 4.088~4.065Å로 변화하고, PZT-PNN(PNN=50mol%) bulk의 결정축 길이가 4.05~4.03Å로 변화하는 반면, PZT-PNN(PNN=20mol%) 박막의 경우 결정축 길이가 4.070~4.062Å로 변화하였다. 이와 같이 PNN의 함량이 많아짐에 따라 결정축의 길이가 작아지는 이유는 $Pb(Ni_{1.3}Nb_{2.3})O_3$ 의 결정축 길이가 4.030Å으로 PZT보다 작기 때문이다.

정방정계의 경우에도 결정축 길이는 위에서 언급한 것과 마찬가지로 a축과 c축 모두 PZT bulk보다는 작고 PZT-PNN(PNN=50mol%) bulk 보다는 큰 값을 보여주었다. 그러나 삼방정계에서 정방정계로 바뀌면서 결정축 길이가 변화하는 양상은 세 경우 모두 유사한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

유기 금속을 출발 물질로 하고 DEA를 용액의 개질제로 사용하여 졸-겔 스피ن 코팅 법으로 형성한 PZT-PNN 박막의 물리적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT-PNN 졸 용액의 열 중량 분석 결과로부터 건조 온도는 120°C, 예비 소결 온도는 350

°C로 하였다.

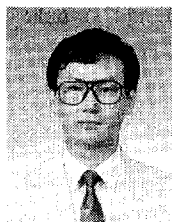
2. PZT-PNN 졸 용액(0.1 mol 비)의 점도는 3.5 cp이었다.
3. PZT-PNN 박막의 AES 분석 결과 박막의 구성 원소들과 하부 기판인 실리콘 사이의 상호 확산이 전혀 발견되지 않았는데, 이는 본 실험에서 시도한 TiN/Ti/TiN 버퍼 층 조건이 이상적임을 입증하는 것이다.¹⁵⁾
4. 성분비에 따른 결정계의 변화는 bulk 재료와 동일하게 50:40:10, 50:30:20, 45:35:20 mol%는 정방정계를 나타내고, 40:40:20 mol%는 삼방정계를 나타내며, 40:50:10, 35:45:20, 30:50:10 mol%는 삼방정계를 나타낸다.
5. 소결온도 450°C에서는 비정질상을 보여주고 500°C부터 결정화가 시작되며, 700°C 소결에서 결정성이 가장 양호하였다. 500°C에서 나타난 pyrochlore 상은 550°C에서 페로브스카이트 상으로 전이되었다.
6. 상경계 주변에서 결정축 길이의 변화는 PZT bulk 및 PZT-PNN(PNN=50 mol%) bulk 재료와 유사한 양상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 김호기, 신병철, 압전·전왜세라믹스-원리와 응용 실례-, 반도체출판사, pp.1-9, 1991.
2. 朴昌燁, 壓電 세라믹스, 김영출판사, pp. 11-14, 1987
3. 左藤弘明 외, 新·壓電材料의製造と應用, シ-エムシ-, pp.39-42, 1986.
4. C.J.Brinter, SOL-GEL SCIENCE - Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, ACADEMIC PRESS, INC., 1990.
5. 정형진, 박홍순, 이진국, 송진태, "YBCo 고온 초전도체 후막의 제작 및 특성연구", 한국요업학회지 27권 3호, pp.299-310, 1990.
6. Xiaohua Chen, Angus I. Kingon and Orlando Auciello, "Acconductivity and Dielectric Properties of Sol-Gel PZT Thin Films for Ferroelectric Memory Applications", IEEE IEDM, pp. 229-232, 1992.
7. 조재룡, 장민수, 정세영, 김호중, "SOL-GEL 법으로 제조된 강유전체 $PbTiO_3$ 의 분말 및 박막에 대한 연구", 새물리, 32권 6호, pp. 856-861, 1992.
8. E.A. Buyanova, P.L. Sterelers, I.A. Serova and V.A. Isupov, "Ferroelectric Properties of

- $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ Solid Solution", USSR, Phys. Ser., Vol. 29, pp.1877-1880, 1965.
9. Y. Fuda et al, "Multilayer Piezoelectric Ceramic Bimorph Actuator", Tpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, pp.385-487, 1985.
 10. T. Ogawa, A. Ando and K. Wakino, "Electrostrictive Properties of Monolithic Bimorphous Actuator", Ferroelectrics, Vol. 68, pp.249-256, 1986.
 11. 손정호, 남효덕, 조상희, " $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 계의 유전 및 압전특성", 한국요업학회지, 25권 5호, pp.523-531, 1988.
 12. 정수태, 남효덕, 조상희, "PNN-PZ-PT계 세라믹스의 압전변위특성", 한국요업학회지, 26권 6호, pp.802-810, 1989.
 13. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic press Inc., pp. 149-281, 1978.
 14. A.R.Verma, etal, Crystallography for Solid State Physics, John Wiley & Sons, Ins., Ch.3, 1982.
 15. 윤화중, 임무열, 구경완, 최명진, "DEA 첨가 금속 Alkoxide를 사용한 PZT 박막의 제조 및 특성 평가", 충남과학연구지 21권 1호, pp.111-124, 1994.

저자소개



임무열

1960년 10월 13일생. 1983년 2월 충남대학교 물리학과 졸업. 1989년 8월 동 대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1996년 2월 충남대학교 대학원 물리학과(이학박사).



김성일

1958년 4월 10일생. 1981년 2월 고려대학교 전기공학과 졸업. 1983년 3월 서울대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1994년 2월 서울대 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1995년 3월-1996년 현재 영동공과대학교 전자공학부 전임강사.



구경완

1961년 2월 5일생. 1983년 2월 충남대학교 전자공학교육학과 졸업. 1985년, 1992년에 동교 대학원 전자공학과에서 반도체 재료 전공으로 각각 공학석사 및 공학박사 학위 취득. 1987년 6월-1989년 2월 현재전자(주)



유영각

1961년 11월 10일생. 1984년 2월 충북대학교 공대 전기공학과 졸업. 1986년 2월 광운대학교 대학원(석사). 1994년 동 대학원 박사과정 수료. 1996년 현재 충청전문대학 전자과 조교수.

반도체연구소 선임연구원. 1989년 3월-1994년 충청전문대 전자과 교수. 1994년 3월-현재 영동공대 전자과 조교수. 주 관심분야는 각종 박막 제조 공정 및 특성평가.