[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 18, No. 2 (2008)

DOI: 10.3740/MRSK.2008.18.2.098

광화학증착법에 의한 직접패턴 PZT 박막의 제조 및 특성

박형호 · 박형호† · 김태송* · Ross H. Hill**
연세대학교 신소재공학부, *한국과학기술연구원
**Department of Simon Fraser University

Fabrication and Characterization of Direct-Patternable PZT Film Prepared by Photochemical Metal-Organic Deposition

Hyeong-Ho Park, Hyung-Ho Park†, Tae Song Kim* and Ross H. Hill**

School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Microsystem Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
**4D Labs and Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, B.C. V5A 1S6, Canada

(2008년 1월 21일 접수 : 2008년 2월 13일 채택)

Abstract The ferroelectric properties of UV irradiated and non-irradiated PZT films prepared via photochemical metal-organic deposition using photosensitive precursors were characterized. Fourier transform infrared spectroscopy showed that complete removal of organic groups was possible through UV exposure of the spin-coated PZT precursor films at room temperature. The measured remnant polarization values of UV-irradiated and non-irradiated PZT films after annealing at 650°C were 29 and 23 μC/cm^2, respectively. The UV irradiation was found to be effective for the enhancement of the <111> growth orientation and ferroelectric property of PZT film and in the direct patterning in the fabrication of micro-patterned systems without dry etching.

Key words PZT, UV-irradiation, photochemical metal-organic deposition, direct-patterning.

1. 서 론

강유전체는 1921년 Rochelle salt 라는 물질에서 처음 발견된 이래 perovskite [$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$],[1] pyrochlore [$Nd_2Ti_2O_7$],[2] 및 layered structure [$SrBi_2Ta_2O_9$][3] 계열 등 다양한 물질이 연구 중에 있다. 현재는 PZT 가 비교적 큰 잔류분극과 낮은 상형성 온도, 그리고 높은 Curie 온도 때문에 박막 형태로의 형성 및 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.[4),5)] 그러나 지금까지 계속된 연구에도 불구하고 해결되지 못한 문제점들이 있는데, 그 중에 대표적인 것이 건식식각 과정에서 발생하는 etching damage 문제이다. 즉, 건식식각 공정 중에 플라즈마 내에서 발생한 자유 라디칼과 이온들에 의해 식각된 박막이 물리·화학적 손상에 의해 강유전 특성(P-E)을 저하시키게 된다.[6,7)] 또한 특수가스를 사용해야 하는 불편함과 공정의 다단계로 제조비용이 상승하는 문제가 발생한다. 박막증착과 관련하에서는 현재 박막의 물성발현에 우수하다고 알려져 있는 용액증착법(CSD; Chemical Solution Deposition) 중의 하나인 광화학증착법(PMOD; Photochemical Metal-Organic Deposition) 에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있다.[8-12)] PMOD 법은 UV 노광에 의해 광화학반응이 가능한 금속 유기물질(metal-organic precursor)을 출발원료로 하여 용액을 제조함으로써 박막 코팅 후 상을 형성하고자 하는 부분에 UV를 노광시킨 후 향후 UV에 노출된 부분은 용매 세정을 통해 기판에 남게 되는 코팅된 박막 자체의 광화학적 변화를 통해 미세패턴 구조를 형성하는 박막 증착법이다.

본 연구에서는 광감응성(photosensitive)이 우수한 PZT 코팅용액을 이용하여 광화학반응에 의해 마이크로미터 급으로 직접패턴된 PZT 박막의 증착과 광화학반응 메카니즘에 관해 연구하였다.

2. 이 론

2.1 광화학증착법(PMOD)

광감응성 출발원료를 기판 위에 코팅한 후, UV 조사를 통해 광화학반응을 유도하여 산화박막을 증착하는 과정은 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$ML_n \xrightarrow{h\nu} M + nL$$

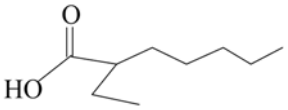
$$M + O_2 \text{ (from atmosphere)} \rightarrow M_xO_y$$

†Corresponding author
E-Mail : hhpark@yonsei.ac.kr (H. H. Park)

위 식에서 M은 금속, L은 ligand를 나타내며, 광감응성 출발원료인 ML_n은 휘발성이 강한 solvent 에 용해하여 기판 위에 코팅후 UV를 조사시키면, 휘발성이 강한 ligand는 제거되고 남는 금속은 반응 분위기에서 공급된 산소와 반응하여 매우 균질한 비정질 산화물을 형성하게 된다.

2.2 광감응성 출발원료

산화물의 광화학 반응을 이용하는 직접패터닝(direct-patterning) 공정은 β-diketonate[$MO_x(CH_3COCHCOCH_3)_n$] 화합물을 이용하여 처음 시도되었다.[13,14] 출발원료 중 전이금속 알콕사이드는 전기음성도가 매우 큰 알콕시기의 존재로 인해 반응성이 매우 커서 가수분해 및 축중합 반응을 일으키기 쉽다. 따라서 이들 알콕사이드에 대한 반응성의 제어가 무엇보다 중요한데, 이러한 반응성을 제어하기 위해 보통 착화제를 첨가한다. 그러나, 광화학증착법은 광가교제나 착화제의 첨가 없이 광감응성 출발원료 만을 사용하는 광화학반응에 의한 증착법으로 다양한 산화박막 증착에 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.[8-12] 광화학반응을 유도시키기 위해서는 열 및 대기 중 안정성, 유기용매에 대한 용해성, UV에 대한 광감응성 등과 같은 특성이 요구되는데, 이런 특성을 만족시키는 출발원료로는 metal carboxylates, metal acetylacetonates, metal carbonyls 등이 있으며, 이중 metal carboxylates가 가장 광감응성이 우수한 것으로 알려져 있다.[15,16] 대표적인 metal carboxylates인 2-ethylhexanoate ligand의 구조는 다음과 같다.



긴 alkyl chain은 분자간 반응(intermolecular interaction)을 조절해 주고, 유기용매에 대한 용해도를 조절하는 기능을 한다.[16]

2.3 광감응성 출발원료의 광화학반응

광감응성 출발원료에 UV가 조사되면 개시반응(initiation)과 성장반응(propagation)의 두 가지 반응기구에 의해 광화학반응이 이루어진다.[17] 본 연구에서 사용된 M(II) 2-ethylhexanoate 의 경우 UV를 조사하게 되면 Fig. 1(a)에서와 같이 개시반응이 일어나게 된다.[18] 즉, M(II) 2-ethylhexanoate는 M(I) 2-ethylhexanoate, CO_2, $\cdot C_7H_{15}$로 광분해 하게 된다. 계속된 광화학반응에 의해 M^{2+}, CO_2 와 ligand의 쪼개짐(cleavage)이 일어나게 되고, 생성된 CO_2는 휘발하게 된다. 또한 개시반응에 의해 형성된 $\cdot C_7H_{15}$ 라디칼은 두 번째 반응기구인 성장반응을 유도하게 된다. 즉, Fig. 1(b) 에서 보듯이 유기광반응인 수소분리(hydrogen abstraction)에 의해 M(I) 2-ethylhexanoate, C_7H_{14}, C_7H_{16} 과 같이 결합 끊기(bond dissociation) 반응을 일으키게 되

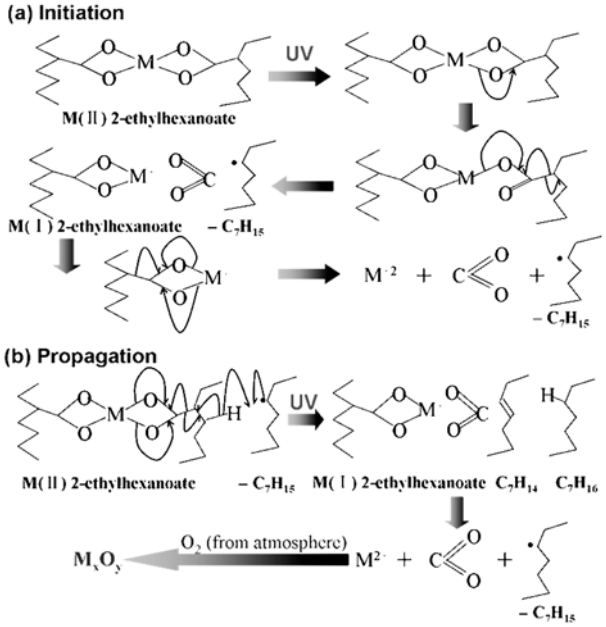


Fig. 1. (a)Initiation and (b)propagation of M(II) 2-ethylhexanoate during UV exposure(→ stands for the direction of one electron's charge transfer and →stands for the direction of two electrons' charge transfer).

고 반응이 진행됨에 따라 최종적으로 M^{2+}만 남게 되어 공기 중의 산소와 결합, 산화물을 형성하게 된다.[9]

3. 실험 방법

광감응성 PZT 코팅용액을 제조하기 위해서 출발원료로 lead 2-ethylhexnoate[$Pb(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$, Strem Co.], zirconyl 2-ethylhexanoate [$ZrO(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$, Strem Co.] 및 titanium isopropoxide [$Ti(O_iC_3H_7)_4$, Aldrich Chemical Co.]를 각각 Pb, Zr, Ti 원으로, 용매는 hexane [$CH_3(CH_2)_4CH_3$, Aldrich Chemical Co.]을 사용하였다. Pb 휘발에 의한 손실을 보충하기 위하여 excess로 첨가해 주는 Pb의 양은 10%로, Zr/Ti의 비는 MPB(morphotropic phase boundary) 영역인 52/48로 고정하였다. 제조된 광감응성 PZT 코팅용액을 2000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다. 코팅된 PZT 박막은 15분간 UV (1000 W mercury arc lamp) 조사하였으며, 400 도에서 10분간 열처리 하였다. 이 과정을 5회 반복한 후 650 도 산소 분위기에서 30분간 열처리 하였다. 직접패턴을 위한 UV 조사가 PZT 박막의 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 광감응성 용액으로 코팅된 PZT 박막을 UV 조사 없이 400 도에서 10 분간 열처리하고 이 과정을 5회 반복한 후 650 도 산소 분위기에서 30 분간 열처리하여 UV 조사되지 않은 PZT 박막(non-irradiated PZT film)을 제조하였다. UV 조사와 상관없이 최종 열처리후

PZT 박막의 두께는 약 360 nm 이었다. PZT 코팅용액의 광화학 반응시 발생되는 유기물의 결합상태를 확인하기 위해서 적외선 흡수분광(FTIR : Fourier transform infrared, Jasco 300Z) 분석을 실시하였으며, FESEM(field emission scanning electron microscopy, Hitachi)을 이용하여 직접패턴된 PZT 박막과 결정화된 PZT 박막의 표면형상을 관찰하였다. 이러한 PZT 박막의 결정화 거동을 살펴보기 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku Co.)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였으며, 강유전 특성을 측정하기 위하여 RT66A(Radiant Technologies)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

스핀 코팅된 광감응성 PZT 박막의 광화학반응을 확인하기 위하여 FTIR 분광분석을 실시하였다. Fig. 2는 400 ~4000 cm^{-1} 범위에 대해 UV 조사시간에 따른 FTIR 측정 결과이다. 2950 과 2850 cm^{-1} 파수에서 alkyl($-CH_3$)과 alkene($-CH_2$)의 신축진동에 의한 peak이 나타나고 있음을 알 수 있고,[19,20] 이 peak 들은 UV 조사시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며, UV를 15분 조사한 후부터는 peak들이 완전히 없어지는 것으로 보아, 1회 코팅 시 두께인 150 nm PZT 코팅박막 내 유기물을 제거하기 위해 필요한 UV 조사시간은 15분 이상이라는 점을 확인할 수 있었다. 또한 1400과 1550 cm^{-1} 부근에 생성된 broad한 peak은 UV 조사에 의해 새롭게 형성된 비정질 산화물에 의한 peak임을 유추할 수 있었다.[15]

광감응성 PZT 졸로 스핀 코팅한 후 겔 상태의 박막 위에 크롬 마스크를 얹고 UV를 30분간 조사하였다. Develop 과정은 solvent로 사용한 hexane에 10초간 담근 후 N_2 가스로 건조처리 한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 어둡게 보이는 부분은 광화학 반응으로 형성된 PZT 부분이며, 밝은 부분은 Si 기판 부분이다. 1.7 μm의 선폭을 갖는 직접패턴된 PZT 박막의 형성이 가능하였으며, Fig. 2와 Fig. 3의 결과로부터 UV 를 30분 조사하게 되면, 산화 박막의 국부적인 결합이 형성하게 되어 PZT 박막의 마이크로미터 급 직접패턴이 가능함을 확인할 수 있다.

UV 조사가 PZT 박막의 결정성 및 배향성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 XRD 측정을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 에 나타난 바와 같이 UV 조사에 관계없이 650 도 산소 분위기에서 열처리한 PZT 박막은 pyrochlore 및 PbO와 같은 이차상의 형성 없이 pervskite 단일상으로만 존재함을 알 수 있다. UV 조사와 상관없이 PZT 박막은 (111) 우선배향을 보이는데, 이는 하부기판으로 사용된 Pt (111) 기판과 PZT 와의 lattice matching에 의한 것[21]과 중간화합물로 생성된 Pt_3Ti 가 PZT의 (111) 배향성을 증진시키기 때문인 것으로 보고되고 있다.[22] UV 조사에 의한 (111) 배향의 상대강도비(IR : intensity ratio)를 알아보기 위해 $IR_{111} = I_{111}/(I_{100} + I_{200} + I_{111})$ 를 계산한 결과, UV를 조사한 PZT 박막의 경우 IR_{111} 는 0.954 이었으며, UV를 조사하지 않은 PZT 박막은 0.822 이었다. 즉, UV 조사가 PZT 박막의 (111) 배향성을 소량 촉진하였음을 알 수 있는데 이는 상온 UV 조사과정에서의 리간드 분해에 의한 유

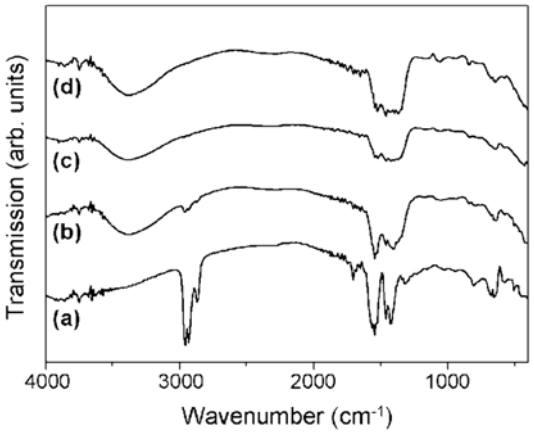


Fig. 2. FTIR spectra of spin-coated PZT precursor films photolyzed for (a)0, (b)5, (c)15, and (d)30 min with 365-nm UV light.

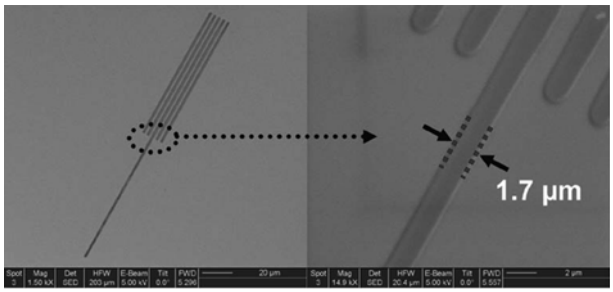


Fig. 3. SEM micrograph of a direct-patterned PZT film after rinsing in hexane.

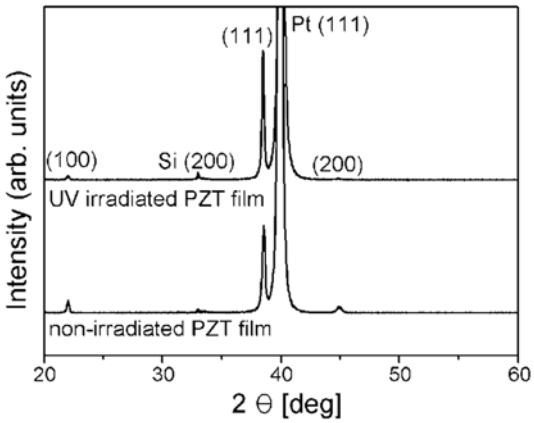


Fig. 4. XRD spectra of UV irradiated and non-irradiated PZT films annealed at 650°C on Pt(111)/Ti/SiO_2/Si.

기물 제거로 박막 내 균질한 M-O 결합만이 존재하게 되어 이후 650 도에서의 열처리에 의한 결정화 시 Pt (111) 기판과의 계면에서 생성한 PZT 결정의 columnar 형태로의 (111) 배향성장이 용이했기 때문인 것으로 사료된다. 또한, UV 조사 유·무에 따라 PZT 박막의 평균 입자크기를 SEM으로 관찰한 결과, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 UV를 조사한 PZT 박막과 UV를 조사하지 않은 PZT 박막의 평균 입자크기는 각각 160 과 217 nm 이었다. UV 조사에 의해 평균 입자크기가 작게 관찰되었는데 이는 앞의 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 Pt (111) 기판과의 계면에서 생성된 PZT 결정 핵들이 columnar 형태로의 (111) 배향으로 용이하게 성장함에 따라 입자크기를 좌우하게 되는 (111) 배향 방향의 수직 방향인 표면에 평행한 방향으로의 입자성장이 UV 조사를 하지 않은 PZT 박막에 비하여 상대적으로 덜 진행한 결과로 사료된다.

Fig. 6은 UV 조사 유·무에 따른 PZT 박막의 이력곡선(P-E) 결과를 나타내고 있다. UV를 조사한 PZT 박막의 경우 잔류분극(P_r) 값이 29 μC/cm^2 이었으며, UV를 조사하지 않은 경우 P_r 값은 23 μC/cm^2 이었다. 즉, UV 조사에 의해 PZT 박막의 잔류분극이 증가하였다. 본 실험에서 사용한 조성은 Zr과 Ti의 비가 52/48 으로 정방정상(tetragonal phase)과 능면체정(rhombohedral)의 경계인 MPB(morphotropic phase boundaries) 조성에 해당된다.[23] 정방정상의 자발분극(spontaneous polarization)의 방향은 <001> 방향이고, 능면체정상의 자발분극은 <111> 이다.[24] MPB 조성의 PZT 박막에 전계가 가해지면, 두 상의 분극 비에 의해 잔류분극이 발생하게 되는데, Rao et al. 은 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 MPB 조성에 있어 정방정상과 능면체정상의 분포에 대해 연구하였다.[25] 그 보고에 의하면, Zr과 Ti의 비가 49/51인 경우에는 소수의 능면체정상과 다수의 정방정상이 존재하며, 그 비가 50/50인 경우에는 다수의 능면체정상과 소수의 정방정상이 존재한다고 발표하였다. 또한, PZT 박막의 경우 열처리 후 냉각 시에 박막에 걸리는 열팽창계수 차이에 의한 인장응력 효과 때문에 능면체정상으로 이동한다는 보고가 있다.[26),27] Zr/Ti가 52/48인 본 실험의 경우, Fig. 4의 XRD 결과에서 보듯이, UV 조사로 PZT 박막의 (111) 배향성이 향상된 점으로 보아, 정방정상의 잔류분극 증가보다는 능면체정상의 잔류분극 증가에 의한 영향으로 UV가 조사된 PZT 박막의 경우 잔류분극이 향상된 것으로 사료된다. 또한, UV를 조사한 PZT 박막의 경우 항전계 (E_c) 값이 53 kV/cm 이었으며, UV를 조사하지 않은 경우 E_c 값은 49 kV/cm 이었다. 항전계 값은 입자크기에 의한 영향과 입자형태 및 배향에 의한 영향으로 고려될 수 있다.[28] UV를 조사하지 않은 PZT 박막의 입자크기는 UV를 조사한 PZT 박막에 비해 크지만 columnar 형태로의 (111) 배향 경향이 작아 Pt 계면부터 PZT 박막 표면까지 columnar 형태로 성장된 길이 방향으로의 입자의 균일성이 작을 것이기 때문에 UV 조사 유·무에 관계없이 유사한 항전계 값이 측정된 것으로 사료된다.

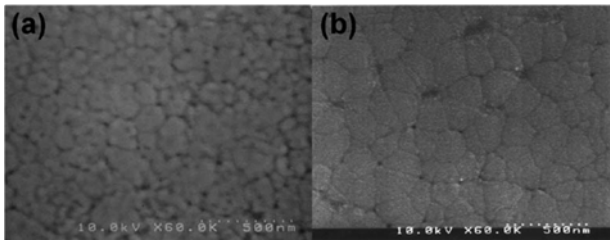


Fig. 5. SEM micrographs of (a)UV irradiated and (b)non-irradiated PZT films annealed at 650°C.

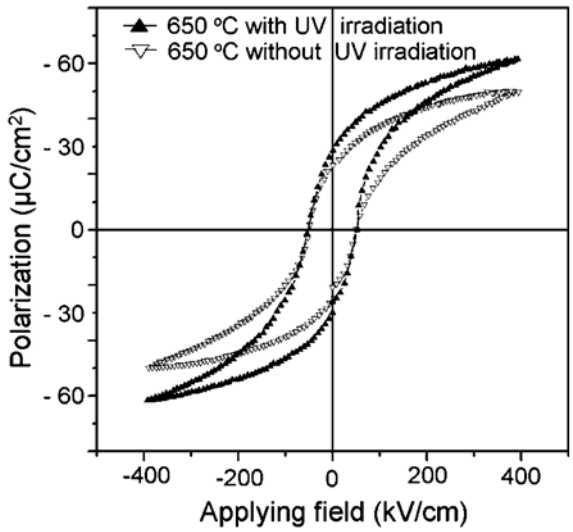


Fig. 6. P-E hysteresis loops of UV irradiated and non-irradiated PZT films annealed at 650°C.

5. 결 론

광가교제의 사용 없이 광감응성 출발원료만으로 직접패턴된 PZT 박막의 증착이 가능함을 확인할 수 있었다. 건식식각 이나 포토레지스트의 사용 없이 광감응성 PZT 코팅용액만으로 UV를 30분 조사하게 되면, 광화학반응에 의해 1.7 μm 선폭을 갖는 PZT 박막의 형성이 가능하였으며, UV 조사가 PZT 박막의 (111) 우선배향을 증가시켰다. 또한, UV를 조사하게 되면, (111) 배향성이 증가하게 되어 PZT 박막의 잔류분극이 증가하였다. 본 연구로부터 마이크로미터 급으로 패턴이 필요한 미세소자의 제작공정에 광화학증착법의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 21세기 프론티어 기술개발사업

인 지능형마이크로시스템개발사업 (http://www.microsystem.re.kr) 의 연구비 지원을 받아 수행되었음. 이 논문은 2008년도 2단계 두뇌한국21사업에 의하여 지원(또는 연구)되었음.

참 고 문 헌

1. Y. Chen and P. C. Mclntyre, Appl. Phys. Lett., **91**, 232906 (2007).
2. C. K. Lee, W. S. Kim and H.-H. Park, Thin Solid Films, **464**, 155 (2004).
3. L. Goux and D. J. Wouters, J. Appl. Phys., **100**, 124102 (2006).
4. Y. Fujimori, T. Nakamura and H. Takasu, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 5346 (1999).
5. T. E. Petroff and R. P. Tandon, J. Appl. Phys., **81**, 876 (1997).
6. J. K. Lee, T. - Y. Kim, I. Chung and S. B. Desu, Appl. Phys. Lett., **75**, 334 (1999).
7. C. Soyer, E. Cattan, D. Rèmiens and M. Guilloux-Viry, J. Appl. Phys., **92**, 1048 (2002).
8. A. A. Avey and R. H. Hill, J. Am. Chem. Soc., **118**, 237 (1996).
9. L. S. Andronic and R. H. Hill, J. Photoch. Photobio., **A152**, 259 (2002).
10. C.-S. Hong, H. - H. Park, J. Moon and H.-H. Park, Thin Solid Films, **515**, 957 (2006).
11. S. Trudel and R.H. Hill, Polyhedron, **26**, 1863 (2007).
12. H. - H. Park, H. - H. Park and R. H. Hill, Sens. Actuators A., **132**, 429 (2006).
13. K. Shinmou, N. Tohge and T. Minami, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1181 (1994).
14. D. W. Barnum, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 221 (1961).
15. G. Li, Preparation of layered materials by photochemical deposition of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $(Ba_ySr_{1-y})TiO_3$ layers, p.6, Master thesis, Simon Fraser University, Canada, (2002).
16. J. P. Bravo-Vasquez, Solid-state photochemistry of thin films: Metal organic deposition from mesomorphous and amorphous films of inorganic complexes, Ph.D. thesis, p.6, Simon Fraser University, Canada, (2001).
17. N. S. Allen, Photopolymerisation and photoimaging science and technology, 1st ed., p.2, Elsevier Applied Science, London, England, (1989).
18. S. L. Blair, C. W. Chu, R. Dammel and R. H. Hill, Proc. SPIE, **3049**, 829 (1997).
19. F. - P. Wang, Y. - J. Yu, Z. - H. Jiang and L. - C. Zhao, Mater. Chem. Phys., **77**, 10 (2002).
20. J. - Y. Zhang and I. W. Boyd, Jpn. J. Appl. Phys., **A4**, L393 (1999).
21. S. - M. Ha, W. S. Kim, H. - H. Park and T. S. Kim, Ferroelectrics, **273**, 35, (2002).
22. T. Tani, Z. Xu and D. A. Payne, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **310**, 269 (1993).
23. D. Cao, I.-K. Jeong, R. H. Heffner, T. Darling, J. - K. Lee, F. Bridges, J.-S. Park and K.-S. Hong, Phys. Rev. **B70**, 224102 (2004).
24. C.-I. Cheon and H. - G. Kim, J. Korean Ceram. Soc., **30**, 859 (1993).
25. W. - F. Rao and Y. Y. Wang, Appl. Phys. Lett., **90**, 182906 (2007).
26. J. Cheng, W. Zhu, N. Li and L. E. Cross, J. Appl. Phys., **91**, 5997 (2002).
27. S. H. Oh and H. M. Appl. Phys. Lett., **72**, 1457 (1998).
28. S. H. Hu, G. J. Hu, X. J. Meng, G. S. Wang, J. L. Sun, S. L. Guo, J. H. Chu and N. Dai, J. Cryst. Growth., **260**, 109 (2004).