

# 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

9-10-1

## 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 상경계의 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 나타난다<sup>1)</sup>. 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 비량의 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 있다<sup>2)</sup>.

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 요건 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 있다<sup>3)</sup>.

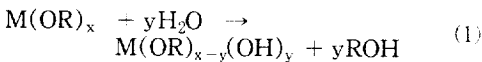
졸-겔법은 유기 금속을 출발원료로 제조한 용액 으로부터 코팅-건조-축합(겔화)-소결의 과정

\* : 충남대학교 물리학과  
\*\* : 영동공과대학교 전자공학부  
\*\*\* : 충청전문대학 전자과  
접수일자 : 1996년 7월 4일  
심사완료 : 1996년 11월 8일

표 1. PZT-PNN 스펀 코팅용 졸 용액 제조에 사용된 시약

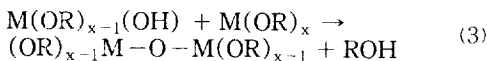
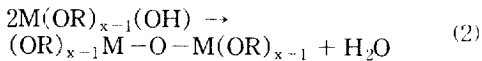
Table 1. Materials for the PZT-PNN spin coating solution.

시약명	등급 및 제조원
lead(II) acetate trihydrate Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	99.999% Aldrich
zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex Zr(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	99.9% Aldrich
titanium(IV) isopropoxide Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	99.999% Aldrich
nickel(II) acetate tetrahydrate Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	99.998% Aldrich
niobium(V) ethoxide Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	99.999% Aldrich
isomethoxyethanol CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	HPLC Aldrich
diethanolamine HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	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 H<sub>2</sub>O를 만들게 되고, 하나의 OH 그룹이 하나의 OR 그룹과 반응하면 M-O-M 결합을 만들고 다른 알콜(ROH)을 만든다<sup>13)</sup>.



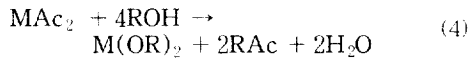
위의 반응이 진행된다면 삼차원적인 망목 구조를 형성하게 되고 결국 전체적으로 유동성을 잃은 겔이 된다. 졸-겔 공정에서 겔화 시간은 어느 정도까지 적당한 양의 H<sub>2</sub>O를 사용하여 조절할 수 있으며 용매, 온도, complex ligand, pH

값도 영향을 주는 인자로 작용한다.

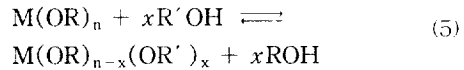
출발 물질은 금속 아세테이트와 금속 알콕사이드이며, 용매는 iso-methoxy-ethanol(IME)을, 개질제(안정화 물질)로는 diethanolamine(DEA)을 사용하였다.

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

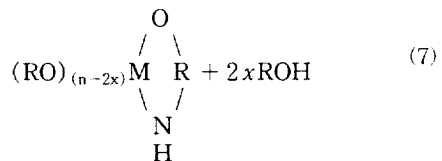
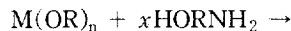
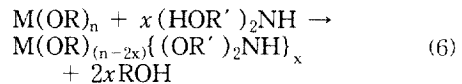
금속 아세테이트의 IME에 대한 알콜 치환반응은 다음과 같다<sup>13)</sup>.



여기서 Ac = CH<sub>3</sub>COO, R = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 알콕사이드의 알콜 치환 반응은 다음과 같다.



개질제로 사용한 diethanolamine [(DEA, (HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)]은 융점 28℃, 비등점 217℃, 비중  $d^{20} = 1.097$ 인 액상의 물질이며, DEA와 금속 알콕사이드의 반응식은 다음과 같다<sup>13)</sup>.



용액의 제조 과정을 그림 2에 나타내었다. 금속 아세테이트를 과량의 IME 용액에 넣고, 아세테이트 내의 수분을 제거하기 위해 120℃에서 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 몰비로, Pb-Ni-Nb는 1:¼:¾ 몰비로 혼합하였다. 각 성분들의 결합성을 줄이기 위해 76℃의 온도를 유지하면서 질소 분위기에서 5시간 동안 교반하였다. Pb-Ti, Pb-Zr 및 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) 용액의 몰비를

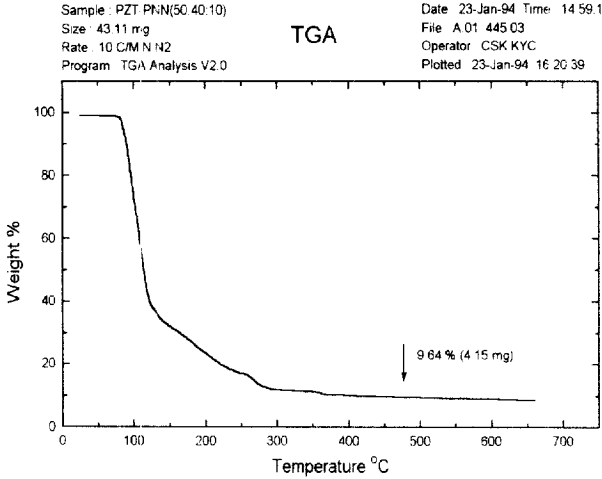


그림 3. PZT-PNN 졸 용액의 열중량 분석

Fig. 3 TGA analysis of PZT-PNN sol solution.

본 연구에서는 박막 XRD  $\text{CuK}\alpha$  1.5406Å을 이용하여  $2\theta$ 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

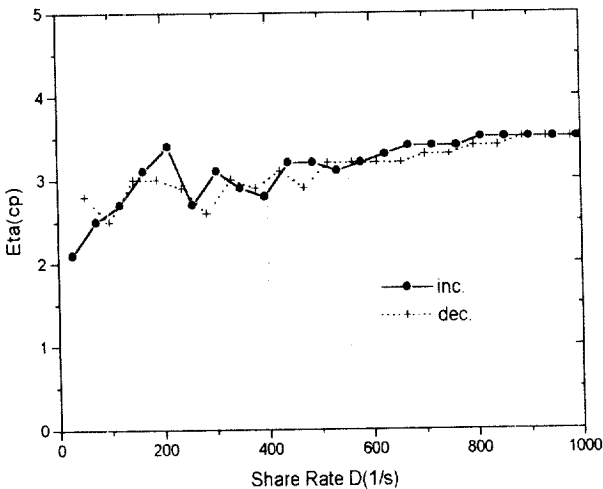
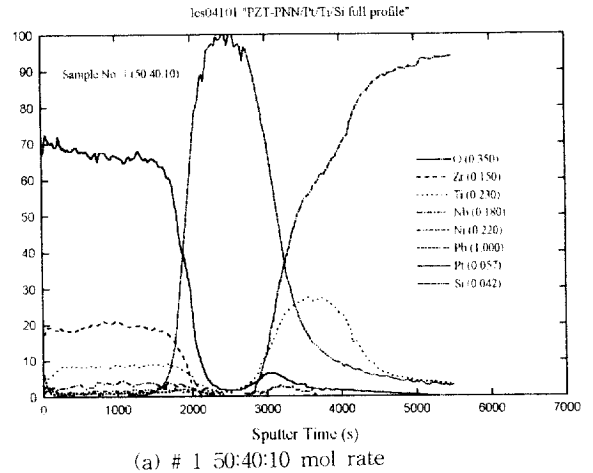


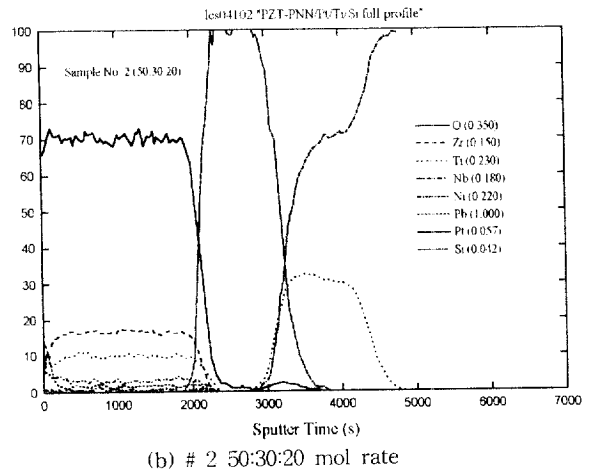
그림 4. PZT-PNN 졸 용액의 점도

Fig. 4. Viscosity of PZT-PNN sol solution.

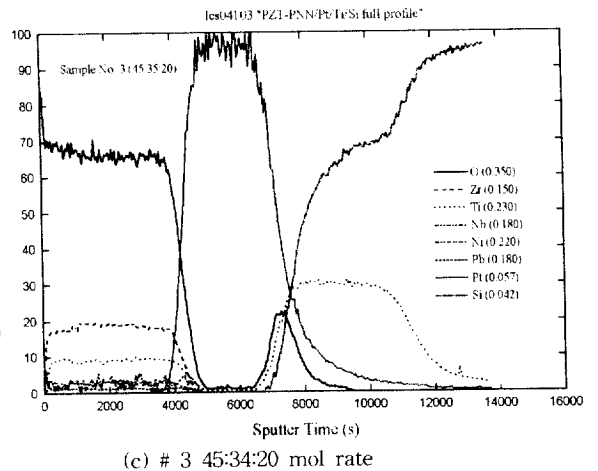
림 4는 용액의 점도를 측정된 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 PZT-PNN 졸 용액은 약  $90^\circ\text{C}$ 까지는 중량 변화가 매우 적다가  $90^\circ\text{C}$ 부터



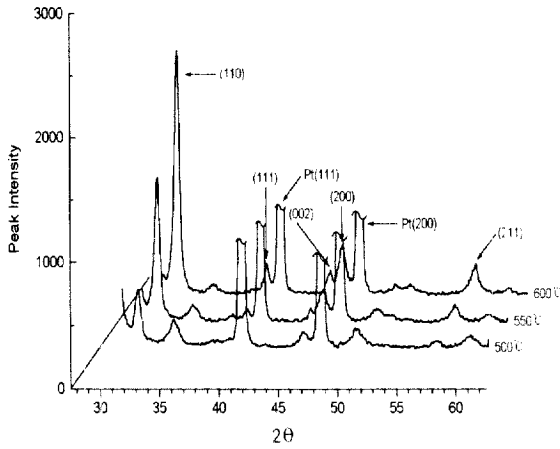
(a) # 1 50:40:10 mol rate



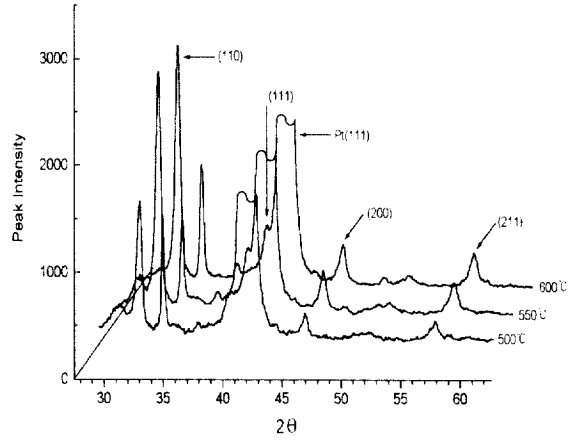
(b) # 2 50:30:20 mol rate



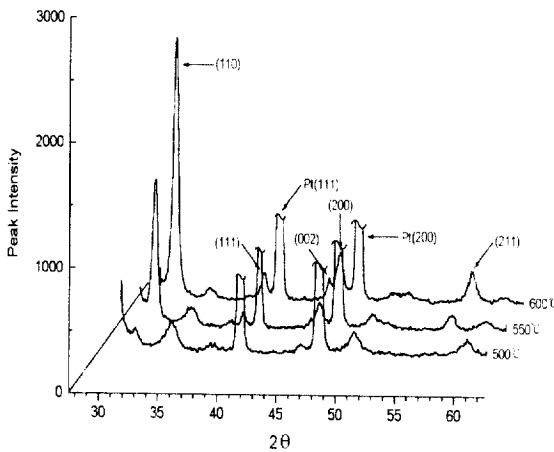
(c) # 3 45:34:20 mol rate



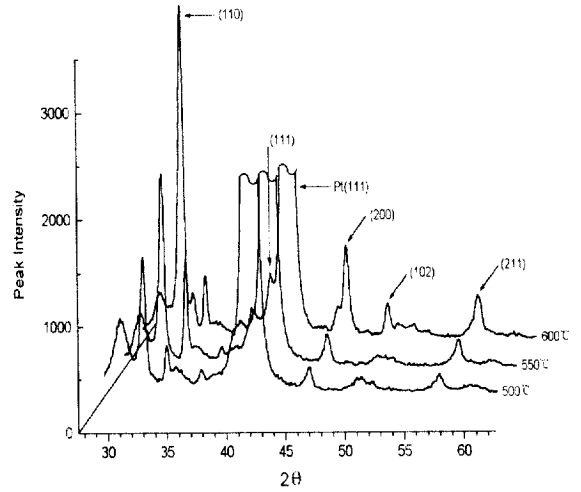
(c) # 2 (50:30:20 mol%)



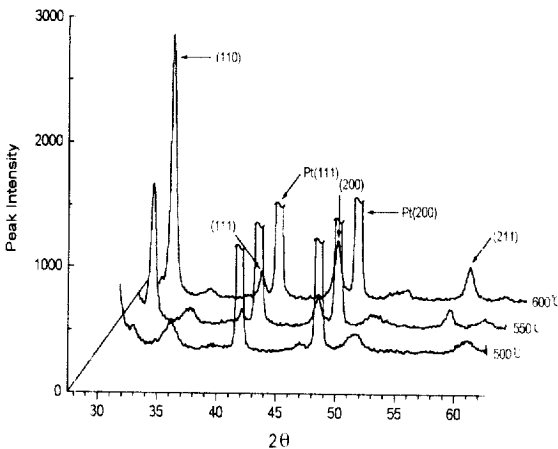
(f) # 5 (40:50:10 mol%)



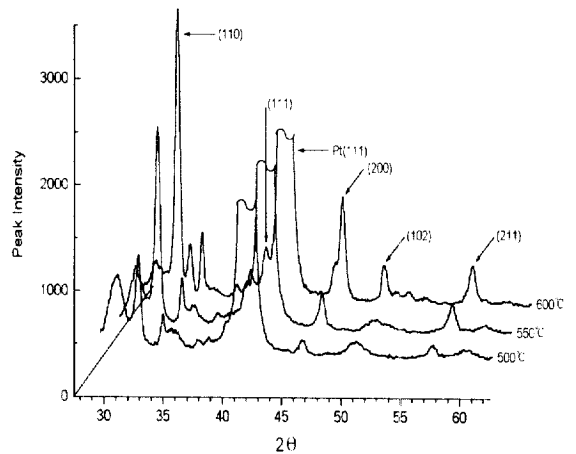
(d) # 3 (45:35:20 mol%)



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



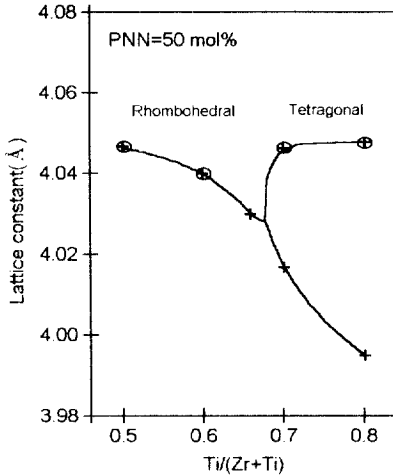
(e) # 4 (40:40:20 mol%)



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

그림 6. PZT-PNN 박막의 XRD

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



(c) PZT-PNN 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 4.088~4.065 Å로 변화하고, PZT-PNN(PNN=50mol%) bulk의 결정축 길이가 4.05~4.03 Å로 변화하는 반면, PZT-PNN(PNN=20mol%) 박막의 경우 결정축 길이가 4.070~4.062 Å로 변화하였다. 이와 같이 PNN의 함량이 많아짐에 따라 결정축의 길이가 작아지는 이유는  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 결정축 길이가 4.030 Å로 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 스펀 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.<sup>15)</sup>
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. 상정계 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·전체세라믹스-원리와 응용 실례-, 반도출판사, pp.1-9, 1991.
2. 朴昌燦, 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-エムシー, 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. 조채룡, 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