

## 단성분 다층 박막 구조로부터 solid state reaction에 의해 제조된 $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ 박막의 특성 분석

송병윤, 이원규\*  
강원대학교 화학공학과  
(wglee@kangwon.ac.kr\*)

### Characterization of prepared $Zr_xTi_{(1-x)}O_4$ thin film by solid state reaction of each primitive oxides

Byung Yuin Song, Won Gyu Lee\*  
Department of Chemical Engineering, Kangwon National University  
(wglee@kangwon.ac.kr\*)

## 서론

기존의 다성분계 박막의 제조에 대한 연구는 원하는 조성비의 박막을 얻기 위해 다성분 혼합 전구체를 통해 제조되어 왔으나 공정상의 문제점들로 인해 유입된 전구체의 조성비와 형성된 박막의 조성비가 맞지 않아 원하는 조성비를 가지는 박막을 얻기 힘들어 적용에 제한이 있다. 그래서 현재까지 조성비를 제어할 수 있는 박막형성 공정은 전무한 상태이다.

본 실험에서는 높은 dielectric permittivity, photocatalytic activity, 고온에서의 열 안정성 등의 특징을 가지고 있어 dielectric resonator, catalyst, humidity sensor, pigment 등의 여러 분야에서 이용되고 있는 zirconium titanate를 각 단성분 산화막의 적층형 구조로 형성하고 열처리를 통한 각 단성분 산화막의 solid state reaction을 통해  $ZrTiO_4$  박막을 형성하였다. 또한 각 단성분 막의 두께 제어를 통해 조성비 및 박막의 총두께를 조절할 수 있는 재현성 있는 공정을 확보하였다. 형성된 박막은 TEM, XPS, HRXRD 등을 통해 분석되었다.

## 본론

### 1. 실험 장치 및 실험 방법

Fig 1.에 본 실험에서 사용한  $ZrTiO_4$  화학 기상 증착 장치를 나타내었다. 본 실험에서 사용된 기판은 P-type Si(100) 웨이퍼를 20mm×20mm의 정방형 조각으로 절단하여 HF 와 deionized water를 1:9의 비율로 섞은 용액으로 세척하여 자연 산화막을 제거한 후  $N_2$  gas를 blow시켜 기판 표면에 남아있는 세척액을 충분히 제거한 후 susceptor에 장착하였다.  $TiO_2$ 와  $ZrO_2$ 의 화학 증착용 원료로는 상온에서 액체 상태인 TTIP(Titanium tetra isopropoxide)와 ZTB(Zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용 하였다.

350℃까지 승온 후 ZTB 원료를 30초 동안 주입하여  $ZrO_2$ 막을 증착한 후 1분 동안 하온 하면서 질소 가스를 by-pass line을 통해 흘려주어 purge 시킨 후 다시 350℃까지 승온하여 TTIP 원료를 30초 동안 주입하여  $TiO_2$ 막을 증착한 후 다시 1분 동안 하온 하면서 질소 가스를 주입하여 purge하는 방법을 수 차례 반복 조성에 따른 반복 횟수 및 적층

순서를 달리하여 원하는 조성의 막을 제조하였다. 본 실험의 공정 방법을 Fig. 2에 나타내었다.

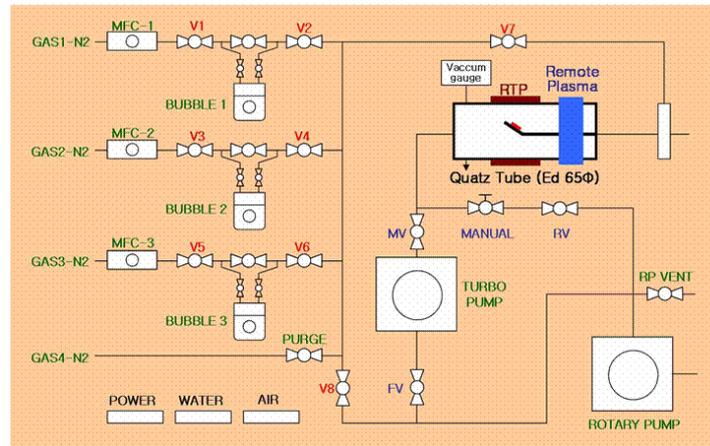


Figure 1. 본 실험에 사용된 장치 개략도

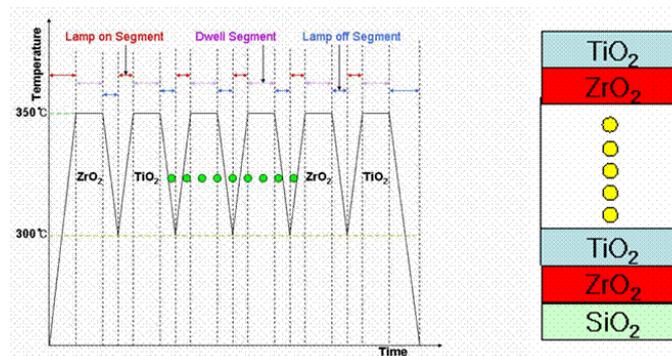


Figure 2. 단성분 산화막의 적층형 구조 형성 방법

## 2. 실험 결과

Fig. 3은 조성비에 따른 각 단성분 산화막의 적층형 구조막을 850°C, 질소 분위기에서 20분간 열처리한 XRD 결과이다. Zr/Ti의 비가 한쪽 성분이 다른 성분에 비해 많을 경우는 각 단성분막의 다결정상인 anatase TiO<sub>2</sub>와 tetragonal ZrO<sub>2</sub> 상이 혼재된 양상을 보이고 있으나 Zr/Ti의 비가 5:5와 3:7의 비율일 때는 열처리 후 단일상의 orthorhombic ZrTiO<sub>4</sub> (111) 상이 형성된 것을 알 수 있다. 이는 현재 solid state reaction에 의한 다성분계 물질의 형성시 중요한 인자로 알려진 경계층 이론과 zirconium과 titanium이 서로의 각 단성분 상형성을 방해하는 특성을 가지고 있는 물질이라고 알려진 점들과 일치한다. 한 쪽 성분이 많을 경우는 각 단성분막의 경계층 두께의 증가와 아울러 상대적인 방해 영향이 적기 때문에 각 단성분상으로의 다결정상이 형성되고 zirconium과 titanium의 성분이 비슷할 경우 서로 방해 영향이 크기 때문에 단성분상의 상형성 보다는 ZrTiO<sub>4</sub>로의 상이 형성된다.

Fig. 4는 Zr/Ti의 조성비가 5:5인 적층형 막의 열처리 전후의 TEM image이다. (a)의 열처리 전 경우는 각 단성분막의 적층 구조가 확인 되고 있으나 (b)의 열처리 후 경우는 solid state reaction에 의한 각 단성분 막이 상호확산을 통해 ZrTiO<sub>4</sub>를 형성하여 막의 경계

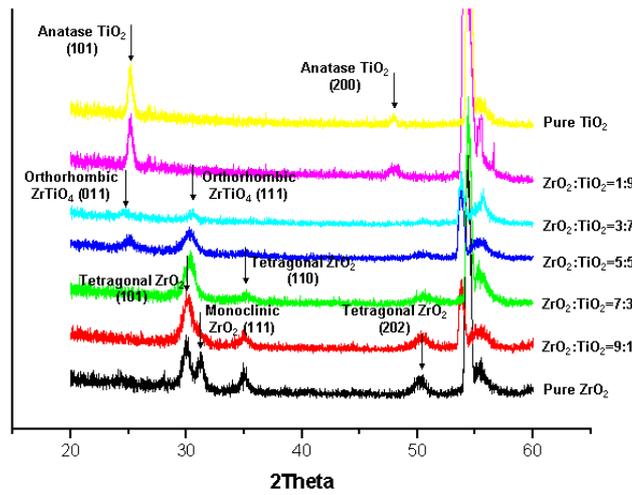


Figure 3. 조성비에 따른 XRD결과

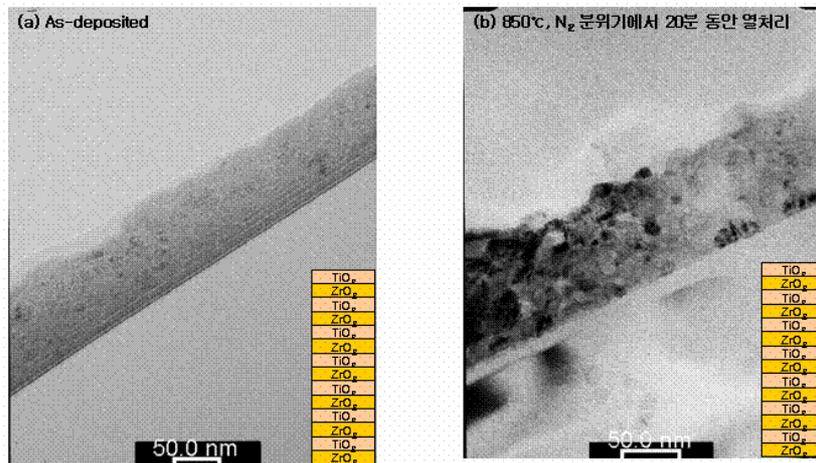


Figure 4. ZrTiO<sub>4</sub>의 TEM image (a)열처리 전 (b)열처리 후

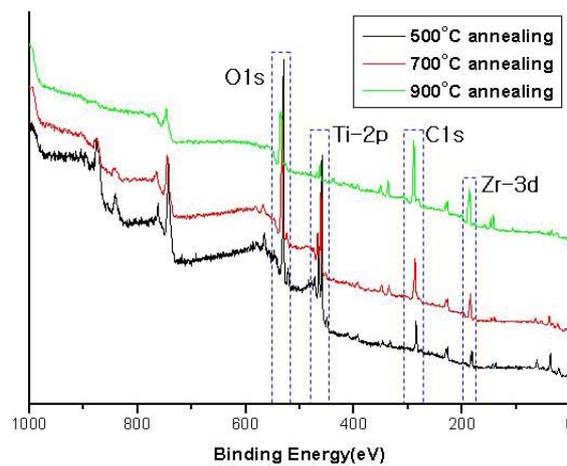


Figure 5. 질소 분위기에서 열처리에 온도에 따른 ZrTiO<sub>4</sub>의 XPS 데이터

영역이 모호해 졌음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5는 Zr:Ti=5:5의 비율을 가지는 박막의 질소 분위기에서의 열처리 온도에 따른 XPS 결과이다. 500°C와 700°C 에서의 Zr/Ti의 비율은 8:92와 12:88인 반면 900°C에서의 비율은 53:47로 700°C까지의 열처리에서는 상호확산이 거의 일어나지 않은 반면 700°C이후의 온도에서 상호확산이 일어남을 보여주고 있어 앞의 TEM과 XRD 데이터와 일치함을 알 수 있었다. 이는 현재 알려진 비정합 ZrTiO<sub>4</sub>의 상형성 온도가 850°C 부근이라는 점과 일치하는 결과이다. 또한 900°C에서 열처리한 경우의 막은 700°C이하에서의 열처리한 막의 경우와 달리 산소의 결합상태가 두가지가 나타남을 보임을 알 수 있었다. 이 밖에도 산소 분위기와 플라즈마 분위기의 다양한 분위기 에서도 이와 같은 결과를 확인할 수 있었다.

## 결론

본 연구에서의 성막 공정을 통해 기존의 MOCVD법으로는 구현하기 힘든 재현성과 산화막의 두께를 제어할 수 있었고 이로 인해 원하는 조성 조절을 갖는 막을 제조할 수 있었다. 열처리를 통한 solid state reaction에 의해 적층형으로 구성된 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 단성분 막은 ZrTiO<sub>4</sub> 다성분 박막으로 상전이 하였음을 TEM, XPS, XRD등으로 확인할 수 있었다. Solid state reaction에 의한 다성분 박막의 제조는 Meng의 경계층 두께 이론에 따라 각 박막의 두께에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 시도한 새로운 성막공정을 통해 조성 조절성을 갖는 다성분 박막의 제조가 가능할 것이다.

## 참고문헌

- 1) Se Young Choi, Dae Sung Kim, Deok Hai Park, Goo Da(2004), "Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method", 대한금속재료학회, 10(4), 361-366.
- 2) G.Padeletti, A.Cusma, G.M.Ingo, A.Santoni, S.Loreti, C.Minarini, M.Viticoli(2003), "Influence of substrate temperature on the chemical and microstructural properties of MO-CVD ZrTiO<sub>4</sub> thin films", Appl.Phys.A 76, 801-808
- 3) L.Smart, E. Moore, "Solid state Chemistry, An Introduction", 2nd ed., p121, Chapman and Hall, London, United Kingdom, 1995.
- 4) S.Ananta, R.Tipakontitikul, T.Tunkasiri(2002), "Synthesis, formation and characterization of zirconium titanate(ZT) powders", Materials Letters 4214, 1-6
- 5) S.X.Zhang, J.B.Li, J. Cao, H.Z.Zhai, B.Zhang(2001), "Preparation, microstructure and microwave dielectric properties of Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>(x=0.40-0.60)ceramics", Journal of European Ceramic Society, 21, 2931-2936.