

제조 공정을 달리한 LNO 전극에 코팅된 PZT 박막의 배향성

서병준, 문병기, 김강연, 정수태
부경대학교

(100) orientation of PZT thin films coated on the LNO electrode using a different manufacturing process

Byung-Jun Seo, Byung-Kee Moon, Kang-Eon Kim, Su-Tae Chung
Pukyong National Uni.

Abstract

This paper studied about the (100) orientation of PZT thin films coated on the LNO electrode using a different thermal annealing. The thermal annealing method is divided into two things. The one is the method transferring heat to only the lower substrate and another is transferring heat to all directions. Orientation factor of PZT in the method of transferring heat to only the lower substrate was F=99% in the thermal annealing of the LNO. Orientation factor of PZT was F=67% in the method of transferring heat to all directions.

Key Words : PZT thin film, LaNiO₃, orientation

1. 서론

PZT 강유전체 박막은 박막 형성 온도가 낮고 높은 잔류 분극을 가지므로, 압전소자, 초전소자, 비휘발성 메모리소자 및 MEMS용 소자의 응용을 위한 연구가 증가하고 있다[1-2]. PZT 박막의 제작에는 PLD(pulsed laser deposition)[3]와 r. f. magnetron sputtering[4]등의 물리적 방법과 졸-겔의 화학적 방법이 있다. 그 중에 졸-겔 법은 공정이 비교적 간단하고 화학적조성의 조절이 쉬우며, 열처리 공정온도가 낮고, 넓은 면적의 박막을 제작하는데 용이하며, 낮은 비용과 짧은 제작공정 등의 장점을 가지고 있다[5].

LaNiO₃(LNO)는 강유전체 메모리의 응용을 위한 전극으로 많은 주목을 받고 있다. LNO의 저항은 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, YBa₂Cu₃O_{7- δ} 및 SrRuO₃와 비교될 정도로 낮은 값(상온에서 ~225 $\mu\Omega$ cm)을 가진다[6-7]. 또한 LNO산화물 전극은 PZT와 같은

perovskite구조를 가지고 있어서 LNO의 결정방향에 따라 PZT도 같은 방향의 배향성을 가질 것으로 생각된다.

본 연구에서는 우수한 PZT 배향성을 갖기 위한 LNO 전극의 제조 조건에 관하여 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 박막용 기판 물질은 n형 Si(100)를 사용하였다. LNO의 출발 물질은 La(NO₃)₃ (99.99%, Aldrich Chemical)와 Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O (98%, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 용매는 acetic acid (99.7%, Junsei Chemical)와 증류수(H₂O)를 사용하였다. 먼저 실온에서 30 ml의 acetic acid 용매에 0.005 mole의 nickel acetate를 녹인 후, 0.005 mole의 lathanum nitrate를 서서히 투여하였다. 이러한 불투명한 용액에 5 ml의 H₂O를 첨가하여 0.1M의 투명하고 녹색을 띤 용액을 만들었다. 그리고 열처리 공정에서 박막의 균열

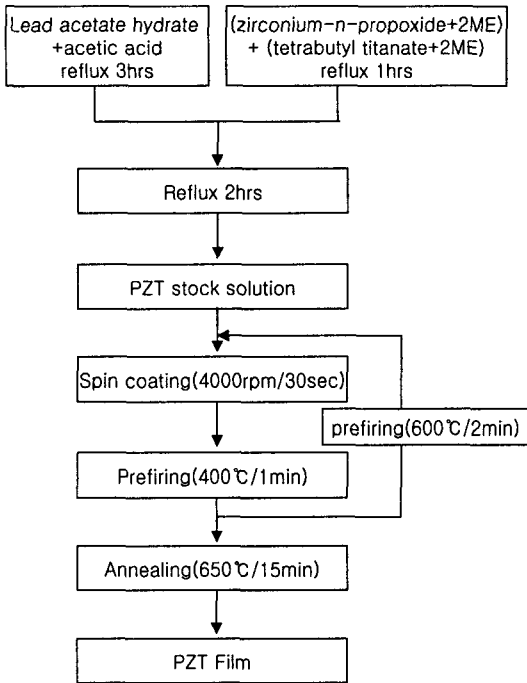


그림 1. PZT sol-gel과 film제작 공정.

을 막기 위해서 1 ml의 Formamide(99.9% Aldrich Chemical)를 첨가하였다.

합성된 LNO 용액을 3가지 방법으로 제조 하였다. 첫 번째 방법은 4000rpm, 30초 동안 spin coating 한 후 400°C에서 300초 동안 열분해 시키고, 이 과정을 4회 반복한 후 700°C에서 180초 동안 최종 열처리한 방법이다(LNO I). 두 번째 방법은 4000rpm, 30초 동안 spin coating 한 후 400°C에서 300초 동안 열분해 시키고, 다시 700°C에서 180초 동안 열처리 하는 과정을 4회 반복한 것이다. 700°C 열처리 과정에서 열을 기판의 하부에서만 전달하는 방식으로 하였다(LNO II). 세 번째 방법은 두 번째 방법과 열처리 공정은 같으나 700°C 열처리 과정에서 열을 기판 모든 방향으로 전달하는 방식으로 하였다(LNO III). 모든 열처리 공정은 RTA(rapid thermal anneal -ing) 방법을 적용하였다.

PZT solution 제작을 위해 Lead acetate trihydrate, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich, USA)와 acetic acid를 혼합한 후 3시간 동안 환류 시킨 후 물을 제거하고, zirconium propoxide; $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (70wt% solution in 1-propanol;

Aldrich, USA)와 titanium isopropoxide; $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (>97% Ticontent; Aldrich, USA)를 질소 분위기에서 2-methoxy ethanol과 혼합하여 1시간 동안 환류 하였다. 이 두 물질을 다시 혼합하여 2시간 동안 환류 하여 PZT 용액을 제작하였다. 제작한 0.3M PZT용액을 이용하여 Si/LNO I, Si/LNO II, Si/LNO III 기판 위에 spin coating 및 중간 열처리를 통해 PZT(53/47)막을 제작하였으며, 층 간 중간 열처리 과정을 거쳐 650°C에서 15분간 최종 열처리를 하였다. 열처리 공정은 RTA 방법을 적용하였다. PZT(53/47)막 증착을 위한 공정도를 그림 1에 나타내었다. XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)를 이용하여 상 분석을 행하였고, SEM(S-2000, HITACHI)과 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)을 통해 막의 두께와 미세구조를 관찰하였다.

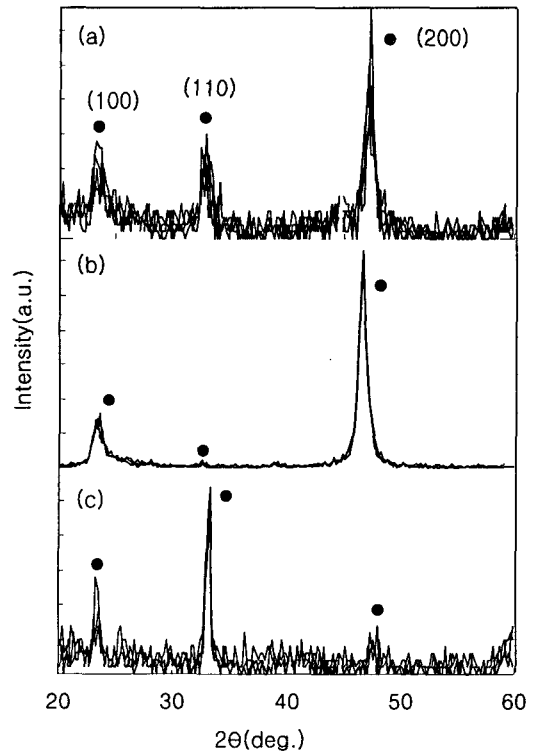


그림 2. LNO thin film의 XRD.

(a) : LNO I, (b) : LNO II, (c) : LNO III

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Si기판 위에 코팅한 열처리 공정에 따른 LNO 박막의 XRD피크를 나타낸 것이다.

그림 2(a)는 배향률 F=70%를 나타내고 있고, (100) 최고 피크의 intensity는 30정도로 아주 낮은 수치를 나타냈다. 그림 2(b)의 배향률 F=97%이고, (100) 최고 피크의 intensity는 300 정도의 값을 가진다. 그림 2(c)의 배향률 F=41%이고, (100)최고 피크의 intensity는 15정도로 아주 낮은 값을 나타내었다. 그림 2(a)와 (b)는 (100) 우선 배향성을 가지고, 그림 2(c)는 (110) 우선 배향성을 가진다. Meng 등[8]에 의하면 그림 2(a)의 공정에서도 높은 배향성을 나타내었으나 본 실험에서는 오히려 그림 2(b) 공정에서 더 높은 배향성을 나타내었다. 이러한 이유는 다음과 같다. 그림 2(b)의 공정은 400°C에서 열분해 시키고 700°C에서 결정생성을

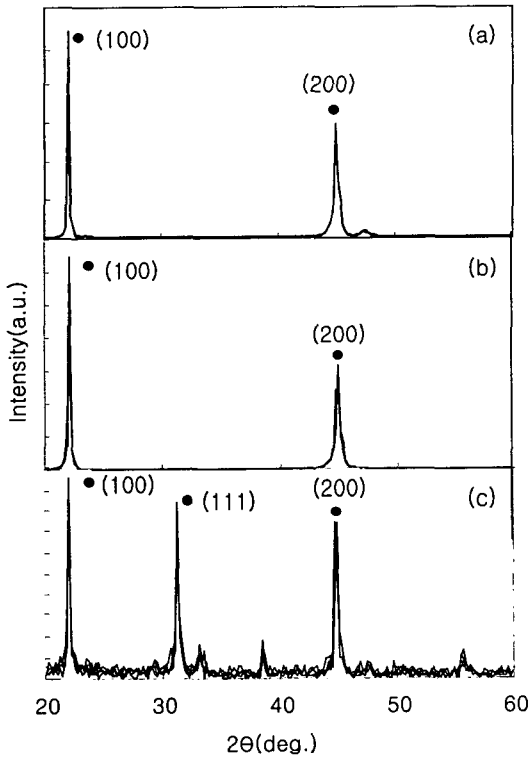


그림 3. PZT thin film의 XRD.

- (a) : PZT/LNO I
- (b) : PZT/LNO II
- (c) : PZT/LNO III

할 때부터 LNO의 배향성을 유지할 수가 있었다. 그러나 그림 2(a)의 공정은 400°C의 열분해 온도에서 박막은 LNO의 결정이 아닌 La_2O_3 와 NiO의 혼합물 형태로 존재할 뿐만 아니라 이러한 과정을 4회 반복함으로써 박막은 porous한 구조를 갖게 된다. 따라서 기판에서 전달되는 열에너지로 인한 LNO의 역피탁시열적인 성장보다는 LNO 결정 자체의 성장이 우선되기 때문이다.[9] 이와 같은 이유로 그림 1(b)의 공정으로 열처리를 하는 것이 좋은 배향성을 갖는 LNO 박막을 얻을 수 있었다.

그림 3은 PZT/LNO/Si 구조에서 PZT의 XRD를 나타낸 것이다. 그림 3에서 보면 PZT의 (100) 피

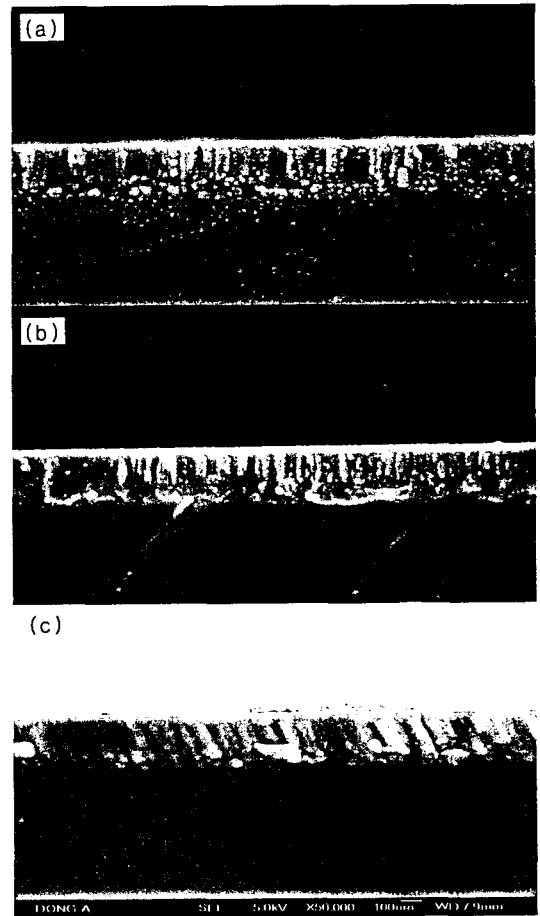


그림 4. PZT thin film의 XRD.

- (a) : PZT/LNO I
- (b) : PZT/LNO II
- (c) : PZT/LNO III

크가 가장 큼을 보이고 있다. 이렇게 PZT의 배향성이 (100)으로 나타나는 이유는 하부전극으로 사용된 LNO의 격자상수($a=3.84\text{\AA}$)가 PZT의 격자상수($a=4.05\text{\AA}$)와 비슷하고 LNO의 배열이 (100)으로 배향되었기 때문이다. 그림 3(a)에서 (100)방향의 배향률 $F=99\%$ 를 나타내고, 최고 피크의 intensity는 약 10000으로 아주 큰 값을 나타내었다. 그림 3(b)에서 (100)방향의 배향률 역시 $F=99\%$ 를 나타내고, 최고 피크의 intensity는 약 20000으로 역시 아주 큰 값을 나타내었다. 하지만 그림 2(c)의 배향률 $F=67\%$ 를 나타내고, 최고 피크의 intensity도 약 200으로 다른 전극에 비해 상당히 낮은 값을 나타내었다. 이것은 하부 전극으로 사용한 LNO의 열처리 방향에 따라 크게 다른 것을 알 수 있다.

그림 4는 PZT/LNO의 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. PZT의 표면은 균일하고 미세한 구조이다. 그림 4(a)와 (b)의 SEM을 살펴보면 PZT가 균일하게 세로로 성장한 모습을 확인 할 수 있다. 그림 4(c)는 그림 4(a), 그림 4(b)와는 달리 똑바른 세로 성장이 아님을 알 수 있다. 이 그림으로부터 우수한 배향률을 가진 PZT의 성장이 뚜렷한 세로 성장임을 확인 할 수 있다.

4. 결론

LNO 전극에 코팅한 PZT 박막의 배향성을 조사하였다. LNO의 제조 공정은 세 가지로 하였다.

1) 열분해 공정을 4회 반복하고 최종 열처리한 경우(LNO I). 2) 열분해 공정과 열처리 공정을 각각 4회 반복한 경우(LNO II). 3) 2)의 방법과 같으나 최종 열처리 과정에서 열을 기관의 모든 방향으로 전달한 경우(LNO III).

LNO I은 XRD분석 결과 배향률이 70% 이고, (100) 우선 배향성을 가진다. 상부에 PZT를 코팅한 후의 PZT 배향률은 99% 였다. LNO II는 XRD 분석 결과 배향률이 97% 이고, (100) 우선 배향성을 가진다. 상부에 PZT를 코팅한 후에 PZT의 배향률은 99% 였다. LNO III는 XRD분석 결과 배향률이 41% 이고, (110) 우선 배향성을 가진다. 상부에 PZT를 코팅한 후에 PZT의 배향률도 67% 였다.

LNO 전극이 (100) 우선 배향성을 가지면 (110) 우선 배향성을 가질 때보다 PZT를 코팅 했을 때 배향성도 우수하고, intensity도 상당히 높게 나옴

을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] C.A Paz de Araudjo, J. D Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, Nature, Vol. 374 p. 627, 1995.
- [2] J. Chen, M. P. Harmer and D. M. Smyth, J. Appl. Phys. Vol. 76 p.5394, 1994.
- [3] S. Kalpat, X. Du, I. Abothu, A. Akida, H. Goto, K. Uchino, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 140 p. 713, 2001
- [4] H/ Fujita, S. Goto, M. Sakashita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 139 p. 7035, 2000
- [5] N. Sriprang, D. Kaewchinda, J. Kennedy, S. Milne, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83 p. 1914, 2000
- [6] A. Eold, B. POST and E. Bank, J. Am. Chem. Soc. Vol. 20 p.4911, 1957.
- [7] K. P. Rajeev, G. V. Shivashankar and A. K. Raych-audhuri, Solid State Commun. Vol. 99, p. 591, 1991.
- [8] X. J. Meng, J. G. Cheng, J. L. Sun, H. J. Ye, S. L. Guo and J. H. Chu, "Growth of (100)-oriented LaNiO_3 thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films", J. Crystal Growth, Vol. 220, p. 100-104, 2000.
- [9] S. S. Kim, T. S. Kang and J. H. Je, "Microstructures of LaNiO_3 films grown on Si(100) by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 405, p. 117-121, 2002.