

도포 열분해법을 이용하여 MgO(100) 기판위에 제조한 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 에피탁시와 표면 미세구조에 미치는 열처리 온도의 영향

이형민 · 황규석 · 김병훈 · 眞部高明* · 山口巖* · 熊谷俊弘* · 水田進*
전남대학교 공과대학 세라믹공학과, 일본 물질공학 공업기술 연구소 무기재료부
(1998년 2월 13일 접수)

Effect of Annealing Temperature on Epitaxy and Surface Morphology of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on MgO (100) Substrate by Dipping-Pyrolysis Process

Hyung-Min Lee, Kyu-Seog Hwang, Byung-Hoon Kim, Takaaki Manabe,*
Iwao Yamaguchi,* Toshiya Kumagai* and Susumu Mizuta*

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University.,
*Inorganic Mater. Div., National Institute of Mater. & Chem. Res., Higashi 1-1,
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
(Received February 13, 1998)

요 약

Metal naphthenate를 출발 물질로 사용하고 도포 열분해법을 이용하여 MgO(100) 기판위에 Pb(Zr,Ti)O₃ (Pb: Zr=0.52:0.48) 박막을 제조하였다. 박막의 에피탁시와 표면 미세구조에 미치는 최종 열처리 온도의 영향을 조사하였다. 200°C로 전열처리된 박막을 750°C와 800°C로 최종열처리 하였을 때 (00l)/(h00)로 고 배향된 막을 얻을 수 있었고, X-선 회절 극점도 분석에 따르면 이 박막은 기판과 에피탁살한 관계를 보였다. 750°C로 열처리한 박막의 표면은 평활하고 매끄러우며 입체는 뚜렷이 보이지 않았지만, 800°C로 열처리한 박막은 Pb의 휘발 때문으로 보이는 rosette-type 미세구조를 나타냈다.

ABSTRACT

Pb(Zr,Ti)O₃ (Zr:Ti=0.52:0.48) thin films were fabricated by dipping-pyrolysis process on MgO(100) substrates with metal naphthenates used as starting materials. Effects of final heat-treatment temperature on epitaxy and surface morphology of the films were investigated. Highly oriented (00l)/(h00) films prepared at 200°C were obtained at final heat-treatment temperatures of 750~800°C and, from the results of the X-ray diffraction pole-figure analysis, these films had epitaxial relationship with substrates used. Film heat-treated at 750°C had a smooth surface and showed no distinct texture, while the rosette-type microstructure caused by lead volatilization was observed in the film after heat-treatment at 800°C.

Key words : Pb(Zr,Ti)O₃ thin films, Dipping-pyrolysis process, MgO(100), Metal naphthenates, Epitaxial relationship

1. 서 론

Pb를 주성분으로 하는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)나 이것과 연관된 여러 화합물들은 비휘발성 기억소자나 진동자 등의 여러 가지 고체 상태 소자들의 기본 요소로서 그 응용이 매우 중요시되고 있다. 이들의 여러 가지 응용 중에서 기판의 표면에 수직인 면으로 높은 배향성을 갖

거나, 면내 배향성을 갖는 박막을 제조하는 것은 광전기 적 응용에 있어서 매우 관심이 증대되어 왔다.

근래에, 화학 기상 반응법(chemical vapor deposition, CVD),^{1,2)} rf sputtering,^{3,4)} pulsed excimer laser deposition⁵⁾과 줄-겔법^{6,7)} 등의 여러가지 방법을 이용한 에피탁살 강유전성 PZT 박막의 제조가 보고되었다. 복잡한 제조 장치가 필요한 물리적인 박막 제조방법에 비

해 졸-겔법이나 도포 열분해법 같은 용액을 이용한 화학적인 제조방법은 제조단가가 저렴한 경제적인 측면과 코팅공정의 단순성 면 등에 있어서 매우 편리한 방법이다. 특히, 도포 열분해법은 시약을 공기중에서 다루기가 쉽고 조성의 조절이 용이하여, PZT나 BaTiO₃ 같은 강유전성을 갖는 다성분계 산화물 박막의 제조에 있어서 가장 효과적인 방법중의 하나이다. 그러나 Hwang^{9,10} 등이 Nb-doped SrTiO₃(100)과 MgO(100) 기판 위에 에피탁살 PZT 박막의 제조를 보고하기 전까지는 도포 열분해법을 이용한 PZT 박막의 제조는 거의 없었다. Hwang 등은 실험을 통하여 결정화도와 에피탁시에 미치는 전열처리와 최종 열처리 온도의 영향을 보고한 바 있다. 전열처리 온도가 500°C일 때는 에피탁시가 높았으나 표면미세구조는 입계가 많이 나타났고, 200°C로 전열처리한 경우에는 표면은 평활 하였으나 상대적인 에피탁시는 낮았다.

따라서, 본 연구에서는 Hwang 등의 연구 결과에서 가장 좋은 표면 미세구조를 보였던 200°C로 전열처리된 박막을 선택하여 보다 높은 온도로 열처리하였을 때 이들 박막의 에피탁시에 미치는 최종 열처리 온도의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 시약 및 실험방법은 이전에 보고된 것¹⁰과 유사하다. 톨루엔에 녹아있는 lead-, zirconium-과 titanium-naphthenates를 출발물질로 사용하여 코팅용 PZT 졸을 제조하였으며, 이때 농도는 35.2(mg

금속/ml 코팅용액) 이었다. 표면특성이 좋은 박막을 얻기 위하여 톨루엔 용액을 용매로 사용하여 용액의 농도와 점도를 조절하였으며, 최종 열처리 과정에서의 Pb의 휘발을 보정해주기 위하여 5 mol%의 Pb를 과량 첨가하였다. 세척된 MgO(100) 단결정 위에 코팅용액을 떨어뜨린 후 4000 rpm에서 10초 동안 스핀 코팅을 하여 박막을 제조하였다. 코팅된 박막은 110°C에서 10분간 건조한 후 200°C에서 60분간 전열처리하였다. 필요한 박막의 두께를 얻기 위하여, 위 과정을 5회 반복하였고, 최종 열처리 후 주사형 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여, 박막의 과단면 관찰로 약 0.6 μm 박막의 두께를 확인하였다. 박막의 최종 열처리 온도는 750, 800, 850, 900, 950 및 1000°C이었고, 미리 예열된 전기로에 시편을 집어넣어 30분간 열처리하였으며, 열처리 후 곧바로 실온으로 냉각하였다. 본 실험에서 전 과정은 모두 공기 중에서 행하였다.

완성된 박막은 X-선 회절(XRD) θ -2 θ 스캔과 극점도 분석(β scanning)법을 이용하여 분석하였으며, 화학조성은 ultra-thin-film window(UTW)형 X-선 검출기를 장착한 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 이용하여 분석하였다. 또한, SEM으로 박막의 표면 미세구조 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Hwang¹⁰ 등은 1차실험을 통하여 650°C 이상의 최종

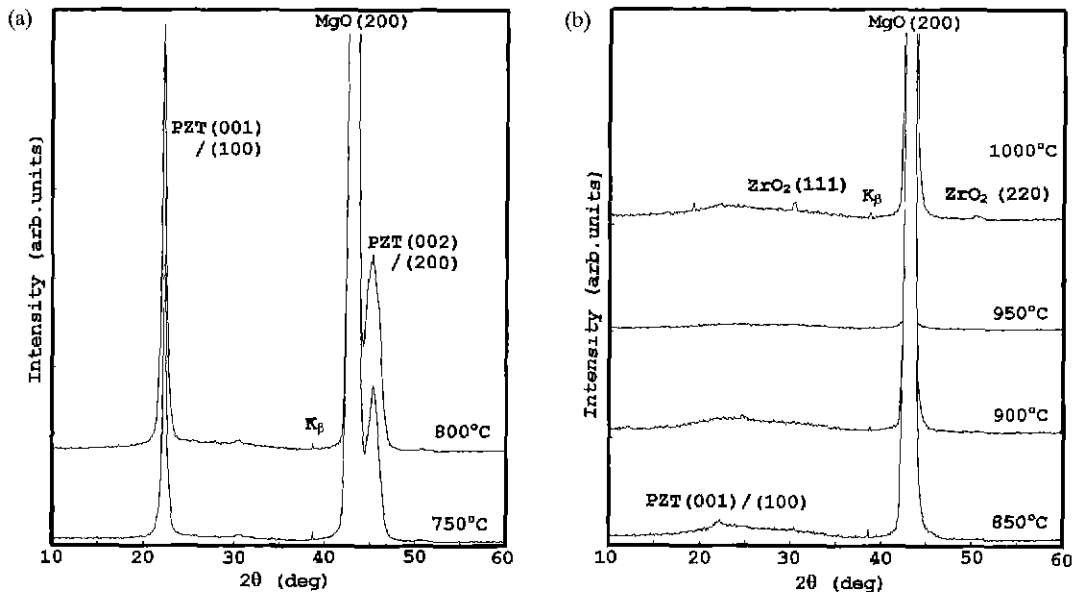


Fig. 1. XRD θ -2 θ scans of PZT films annealed at various temperatures.

열처리 온도에서 (00l)/(h00)로 고 배향된 perovskite PZT 박막을 제조한 바 있으며, 도포 열분해법으로 에피택시 PZT 박막을 제조함에 있어서, 최종 열처리 온도가

박막의 특성을 결정 짓는 중요한 요소 가운데 하나라는 결론을 얻은바 있다. 200°C로 60분간 전열처리된 박막은

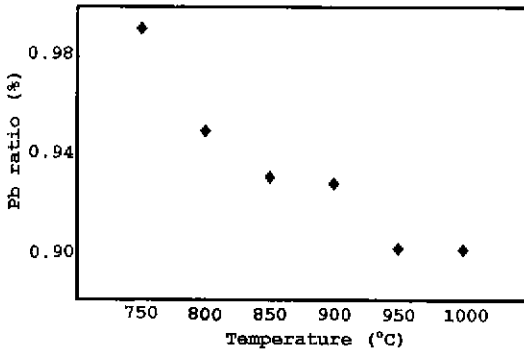


Fig. 2. Relative Pb ratio in PZT powder according to the annealing temperature.

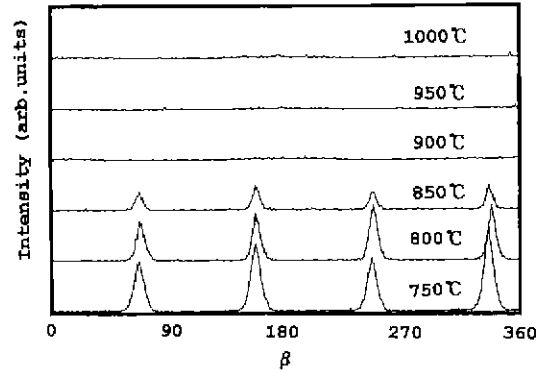
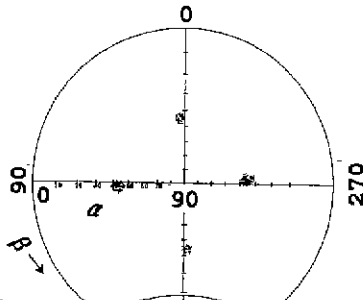
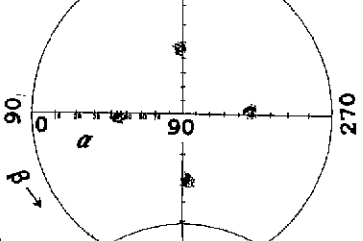


Fig. 3. Line profiles of β scans of PZT (110)/(101) reflection for PZT films annealed at various temperatures.

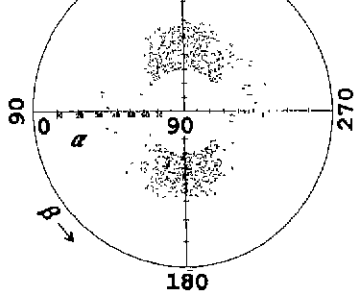
a) 750°C



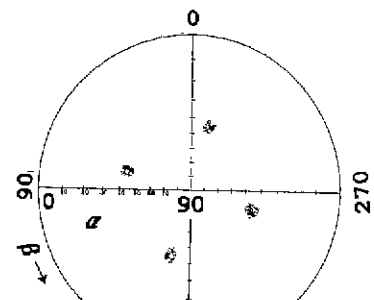
c) 850°C



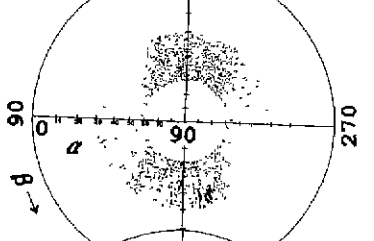
e) 950°C



b) 800°C



d) 900°C



f) 1000°C

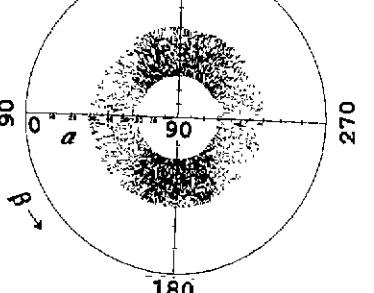


Fig. 4. X-ray pole figures of PZT (110)/(101) reflection for PZT films annealed at various temperatures.

최종 열처리시에 박막에 잔존하는 유기물이 결정의 과대 성장을 억제시켜 막의 표면이 매끄러워진 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 에피택시는 500°C로 전열처리한 박막에 비해 상대적으로 낮지만 표면이 매끄러운 200°C로 전열처리한 박막을 택하여 에피택시에 미치는 최종 열처리 온도의 영향을 분석해 보고자 하였다.

Fig. 1의 (a)와 (b)에 200°C로 전열처리된 박막의 최종 열처리 온도 변화에 따른 XRD θ -2 θ 스캔 스펙트라의 변화를 나타내었다. 750°C와 800°C로 열처리하였을 때 결정화도가 높고 (001)/(h00)로 고 배향된 PZT 박막을 얻을 수 있었으며, pyrochlore나 misoriented된 피크는 나타나지 않았으며, PZT의 다결정질이나 분말 X선 회절에서 피크 강도가 가장 높은 tetragonal (110) 피크는 나타나지 않았다.

한편, 열처리 온도가 850°C 이상으로 증가됨에 따라 (001)/(h00) 피크의 강도는 현저히 감소되었으며, 1000°C로 열처리하였을 경우 ZrO_2 의 (111)와 (220) 피크가 나타났다. 높은 열처리 온도에서 박막의 결정화도가 감소하거나 배향성이 없는 피크가 나타나는 것은 박막에서 Pb의 휘발에 따른 조성의 비화학양론성 때문으로 생각된다.

최종 열처리 과정에 있어서 Pb의 휘발을 확인하기 위하여, UTW 검출기를 장착한 EDS를 사용하여 Zr과 Ti에 대한 Pb의 상대값을 각각의 열처리 온도에서 열처리한 PZT 분말과 500°C에서 10분간 전열처리한 PZT 분말과의 비로 나타냈으며 그 계산식은 다음과 같다.

Relative Pb ratio (%)

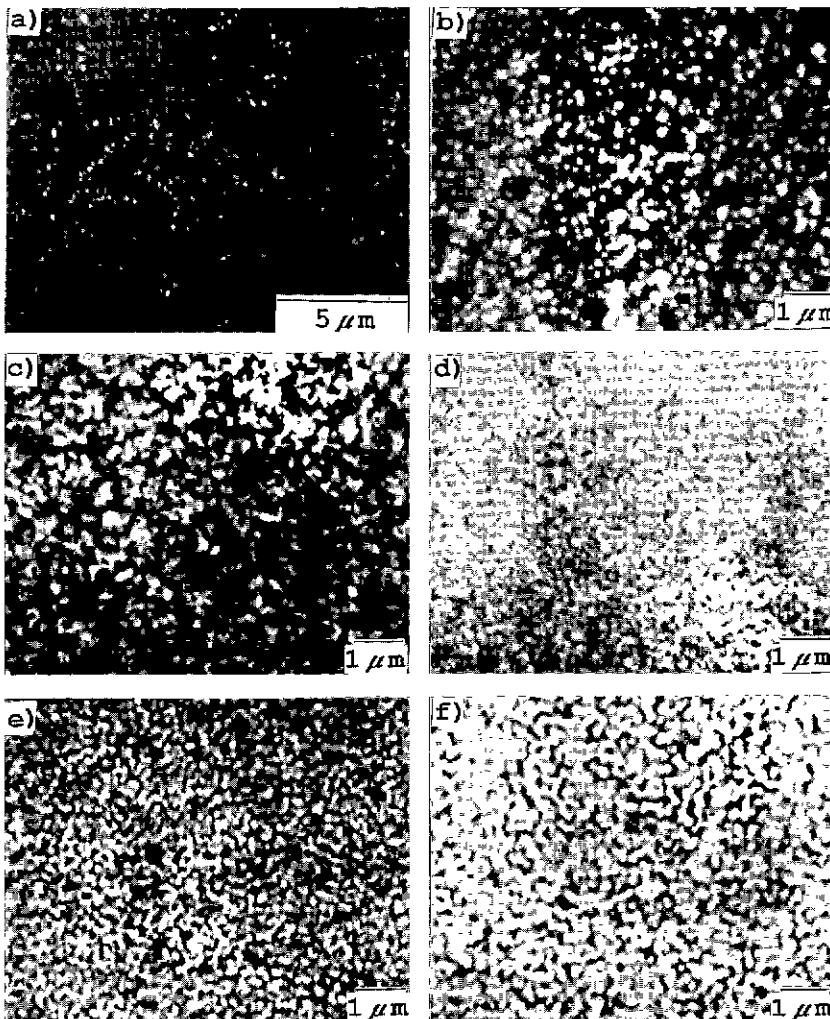


Fig. 5. SEM photographs of the free surfaces of PZT films annealed at various temperatures. a) 750°C, b) 800°C, c) 850°C, d) 900°C, e) 960°C and f) 1000°C.

$$= [\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})]_{\text{t}} / [\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})]_{\text{300}^{\circ}\text{C}} \times 100$$

T: Annealing temperature

본 실험에서 박막의 EDS 분석은 MgO 기판과 박막의 피크가 overlapping이 일어났고, 또한 일반적으로 박막의 경우에는 정확한 화학 조성을 얻기가 힘들므로, 분말을 대신 분석하여 비교하였다. Fig. 2에 열처리 온도 변화에 따른 PZT 분말 중 포함된 Pb의 Zr과 Ti에 대한 상대값을 500°C에서 10분간 전열처리한 PZT 분말과의 비로 나타났다. 750°C로 열처리한 경우 전열처리(500°C) 한 분말과 비교하여 Pb의 조성의 변화가 거의 없었으나, 800°C로 열처리한 경우 약간의 Pb의 감소가 확인되었다. 또한, 850~1000°C로 열처리된 경우에는 열처리 온도가 증가함에 따라 더 많은 양의 Pb가 증발되는 것으로 나타났다. 최종 열처리 온도가 850~1000°C로 높아질 경우, Pb의 휘발이 결정의 성장을 억제하여 결과적으로 XRD θ -2 θ 스캔 상에서 피크의 강도가 낮아진 것으로 생각된다. 따라서, 최종 열처리 온도가 PZT 박막의 결정화도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있으며, 본 실험에서는 750°C와 800°C의 온도에서 결정화도가 가장 높은 막을 얻을 수 있었다.

열처리 온도에 따른 박막의 면내 배향성을 검토하기 위하여 Schulz 반사법을 이용하여 X선 극점도 분석을 행하였다. Fig. 3에 각각의 열처리 온도에 따른 박막의 β 스캔 결과를 나타냈으며, 이때 α 는 45°로 고정하였고 PZT(110) 반사면을 선택하였다. Fig. 3에 잘 나타난 바와 같이 피크의 강도의 변화가 위의 XRD θ -2 θ 스캔 결과와 매우 유사하며, 박막의 β 스캔은 750°C와 800°C로 열처리하였을 때 가장 뚜렷한 4개의 피크가 나타났다. 또한, 이 피크들의 β 각은 MgO(111) 반사면의 피크와 45° misoriented 되어 있었으며, 이것은 이 박막이 기판의 표면에 에피택살하게 성장되어 있음을 뜻한다. 위와는 달리 850°C 이상으로 열처리된 박막은 뚜렷한 피크가 나타나지 않았다.

Fig. 4에 $2\theta=31.61^{\circ}$ 일 때, 즉 [PZT(110) 반사면], 열처리 온도 변화에 따른 PZT박막의 (110)/(101) 극점도를 나타냈다. 본 실험에서는 기판 피크와 분리가 용이한 PZT(110) 반사면을 선택하였다. 850°C나 그 이상의 온도로 열처리할 경우에는 비교적 큰 4개의 포인트 또는 다결정질적인 극점도 특성을 보였으나, 750°C나 800°C로 열처리한 박막은 매우 예리한 4개의 spot이 나타났고, 이것은 박막이 MgO 기판과 에피택살한 관계를 갖고 있음을 의미한다. 따라서 본 실험에서는 750°C와 800°C로 열처리하였을 때 결정화도가 좋고 기판에 에피택살하게 성장한 박막을 얻을 수 있었으며, EDS와 XRD θ -2 θ 스캔 및 β 스캔 결과에 따르면 높은 열처리 온도에서 Pb의 휘발에 따른 비화학양론적인 박막의 조성이 박막의 결정구조(rossette)와 기판과의 에피택살 성

장에 영향을 준 것으로 생각된다.

Fig. 5에 열처리 온도 변화에 따른 박막의 표면 미세구조 변화를 나타냈다. Fig. 5(a)에 나타난 것처럼 750°C로 열처리한 경우 표면은 매우 평활하고 매끄러우며, 입계가 뚜렷이 보이지 않았다. 하지만, 800°C로 열처리한 박막은 Fig. 5(b)에 나타난 것처럼 rosette 구조를 보이고 있으며 이것은 고온에서 열처리한 PZT 박막에서 쉽게 나타나는 미세구조이다.¹¹⁾ 일반적으로 미세한 입자로 이루어진 구조는 Pb가 결핍된 pyrochlore 상, 즉 PbTi₃O₇ 또는 Pb₂Ti₂O₆로 이루어짐에 반해,¹¹⁾ rosette 구조는 perovskite PZT 상에서 나타나는 구조이다. 본 실험에서는 열처리 온도가 850°C 이상으로 높아짐에 따라 박막은 submicron 단위 이하의 입자를 갖는 다결정질적인 특성을 나타냈다. XRD θ -2 θ 스캔 분석에서 850~950°C로 열처리한 박막은 매우 작은 피크 강도를 나타내거나, 피크가 나타나지 않았는데(Fig. 1) 이는 PZT의 분해나 또는 Pb의 휘발에 따른 intermediate pyrochlore상의 생성으로 박막의 결정화도가 매우 낮아졌음을 의미한다. 또한, 1000°C로 열처리한 박막에서는 심지어 ZrO₂의 피크가 나타났다. 이는 Pb의 휘발에 따른 PZT의 분해가 일어난 결과로 생각된다.

위의 실험 결과에 따르면 uniform하고 고 배향된 PZT 박막의 제조는 최종 열처리시 Pb의 휘발을 막음으로 가능하였다. 그러나, 5 mol% 과잉 첨가된 Pb가 박막 내부에 Pb-rich 상으로 존재하였는지 아니면 최종 열처리 과정에서 완전히 분해하는 것인지, 그리고 이 과량의 Pb가 박막의 유전 특성에는 어떤 영향을 미칠 것인지는 아직 밝히지 못하였다. 따라서 후속 실험을 통하여 과량의 Pb에 대한 정확한 첨가량의 조절을 하고자 한다.

4. 결 론

Metal naphthenate를 출발 물질로 사용하고 도포 열분해법을 이용하여 MgO(100) 기판위에 PZT 박막을 제조하였다. 박막의 에피택시와 표면 미세구조에 미치는 최종 열처리 온도의 영향을 조사하였다. 200°C로 전열 처리된 박막을 750°C와 800°C로 열처리하였을 때 (00l)/(h00)로 고 배향된 막을 얻을 수 있었고, XRD 극점도 분석에 따르면 이 박막은 기판과 에피택살한 관계를 나타냈다. 750°C로 열처리한 박막은 표면이 smooth하고 뚜렷한 입계를 보이지 않았지만, 800°C로 열처리한 박막은 Pb의 휘발 때문으로 보이는 rosette-type 미세구조를 나타냈다.

REFERENCES

- 1 M. de Keijser, J. F. M. Cillessen, R. B. F. Janssen, A. E. M. De Veirman and D. M. de Leeuw, "Structural

- and Electrical Characterization of Heteroepitaxial Lead Zirconate Titanate Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **79**(1), 393-420 (1996).
2. H. Funakubo, K. Imashita, K. Matsuyama, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Deposition Condition of Epitaxially Grown PZT Films by CVD," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(8), 795-798 (1994).
 3. M. Adachi, T. Matsuzaki, T. Yamada, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Sputter-Deposition of [111]-Axis Oriented Rhombohedral PZT Films and Their Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **26**(4), 550-553 (1987).
 4. R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Thin Films and Their Crystallographic, Pyroelectric and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989).
 5. L. Zheng, X. Hu, P. Yang, W. Xu and C. Lin, "Excimer Laser Deposition of *c*-axis Oriented $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films on Silicon Substrates with Direct-Current Glow Discharge," *J. Mater. Res.*, **12**(5), 1179-1182 (1997).
 6. K. Nashimoto, D. K. Fork and G. B. Anderson, "Solid Phase Epitaxial Growth of Sol-gel Derived $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films on $SrTiO_3$ and MgO ," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(7), 822-824 (1995).
 7. K. Nashimoto and S. Nakamura, "Preparation and Characterization of Sol-gel Derived Epitaxial and Oriented $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5147-5150 (1994).
 8. S. W. Kim, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Kumagai and S. Mizuta, "Preparation of Epitaxial $BaTiO_3$ Thin Films by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Mater. Res.*, **12**, 1141-1145 (1997).
 9. K. S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Kumagai and S. Mizuta, "Preparation of Epitaxial $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films on Nb-Doped $SrTiO_3(100)$ Substrates by Dipping-Pyrolysis Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5221-5225 (1997).
 10. K. S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Mizuta and T. Kumagai, "Preparation of Epitaxial $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films on $MgO(100)$ Substrates by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**(11), 952-956 (1997).
 11. A. H. Carim, B. A. Tuttle, D. H. Doughty and S. L. Martinez, "Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1455-1458 (1991).