

## Spin-coating 법으로 Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(100) 기판위에 제조한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 박막의 에피탁시와 표면 미세구조에 미치는 열처리온도의 영향

이경무 · 황규석 · 김병훈  
전남대학교 공과대학 세라믹공학과  
(1998년 2월 18일 접수)

### Effects of Heat Treatment on Epitaxy and Surface Morphology of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films on Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub>(100) Substrates by Spin-Coating

Kyong-Moo Lee, Kyu-Seog Hwang and Byung-Hoon Kim  
Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University  
(Received February 18, 1998)

#### 요 약

출발물질로 metal naphthenate를 사용하고 spin-coating하여 Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(100) 기판위에 에피탁살 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (Pb:Zr:Ti=1:0.52:0.48) 박막을 제조하였다. 750°C로 열처리하여 균질하고 smooth한 표면을 가진 고배향성 막을 제조하였고, X-ray 회절 극점도 분석(β 스캔)을 통해 이 막이 기판과 에피탁살한 관계를 가지고 있음을 확인하였다. 열처리 온도가 800°C로 증가함에 따라 박막의 표면에 다결정질적인 뚜렷한 입자가 나타났으며, 850°C에서는 박막의 결정화도 및 에피탁시가 감소하였다.

#### ABSTRACT

The epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (Pb:Zr:Ti=1:0.52:0.48) thin films have been grown on Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(100) substrates by spin-coating technique using metal naphthenates as starting materials. Highly oriented films with homogeneous and smooth surfaces were obtained by heat-treatment at 750°C and X-ray diffraction pole-figure analysis (β scanning) showed that these films had an epitaxial relationship with substrates used. With increasing the heat-treatment temperature up to 800°C, the films exhibited distinct polycrystalline grains, while crystallinity and epitaxy in the films tended to decrease after annealing at 850°C.

**Key words :** Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, thin films, Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(100), Metal naphthenates, Epitaxial relationship

#### 1. 서 론

근래에 들어서 강유전성 산화물 박막을 FRAMs (ferroelectric random access memories)나 DRAMs (dynamic random access memories) 같은 메모리 장치에 응용하려는 연구가 계속되어지고 있으며, 그 중에서 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 박막은 가장 광범위하게 연구가 수행되고 있는 조성 중의 하나이다. PZT 박막은 압전 특성, 높은 유전상수, 우수한 전기 광학적 특성 때문에 센서, 광변조기 그리고 비휘발성 메모리 등에 응용하려는 연구가 널리 행해지고 있다. 또한 여러 가지 광전기적인

응용에 있어서는 막의 표면 구조의 균일성과 에피탁시가 필수적이다.<sup>1)</sup>

격자 상수가 비슷한 SrTiO<sub>3</sub> (STO), MgO, LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 등의 단결정 기판 위에 화학 반응 기상법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD),<sup>2,4)</sup> rf sputtering,<sup>5)</sup> 그리고 졸-겔법<sup>6,7)</sup> 등에 의해 강유전성 에피탁살 PZT 박막을 제조하기 위한 연구가 계속되어져 왔다. 이들 여러 가지 박막 제조 기술중에서 졸-겔법과 같은 용액을 이용한 화학적인 방법은 장치가 간단하고, 진공을 필요로 하지 않으며, 가격이 저가이고, 또한 넓고 복잡한 모양을 가진 기판위에 박막을 제조하는데 용이한

장점을 가지고 있어서 근래에 널리 이용되고 있다. 특히, 본 실험에서 사용되는 metal naphthenate는 졸-겔법에서 주로 사용되는 금속 알콕사이드에 비해 저가이며, 출발 물질로서 공기중에서 안정하며, 취급이 편리한 잇점을 가지고 있다. 그러나, 졸-겔법을 이용한 에피탁살 PZT 박막의 제조에 관한 연구는 몇편이 보고 되었음에 비하여,<sup>6,7)</sup> metal naphthenate를 원료로 한 chemical solution process의 경우, 단지 다결정 PZT 박막의 제조에 관한 연구가<sup>8)</sup> 보고 되었을 뿐이다.

본 연구에서는 출발 물질로 metal naphthenate를 사용하고 spin-coating하여 에피탁살 PZT 박막을 Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(100) (STO) 기판위에 제조하였고, 이 박막의 결정화, 에피탁시 및 표면 미세 구조에 미치는 최종열처리 온도의 영향에 대해 조사해 보고자 한다.

## 2. 실험 및 분석 방법

코팅 용액은 최근에 상업적으로 널리 쓰이고 있는 lead-naphthenate, zirconium-naphthenate와 titanium-naphthenate(Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd. and Soekawa Rika Co., Ltd.)를 혼합하여 제조하였으며, metal naphthenate에 함유된 금속의 양은 일정량의 시약을 취하여 500°C로 30분간 열처리하여 유기물을 전부 휘발시키고, 잔류된 금속의 양을 계산하여 얻었다. 용액의 농도와 점도를 변화시켜, 코팅 박막의 표면 특성을 조절하기 위하여 톨루엔을 용매로 첨가하였으며, 이때 농도는 35.2(mg 금속/ml 코팅 용액) 였다. 여기에 높은 온도에서 최종 열처리하는 동안 납의 휘발손실을 보충해 주기 위하여 5 mol%의 과망 납을 용액에 첨가하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 중성용액 및 톨루엔을 이용하여 초음파 세척된 STO(100) ( $a_s=0.3905$  nm, supplied by Shinkosha Co., Ltd.) 기판 위에 코팅 용액을 마이크로 피펫을 사용하여 떨어뜨린 후 스퀠 코팅기(LAURELL Co., Ltd., WS-200-4NPP/RV)를 사용하여 4000 rpm 으로 10초 동안 기판을 회전시켰다.

코팅된 비정질막은 110°C로 30분간 건조하고, 500°C로 10분간 전열처리하여 휘발물질을 제거하였다. 박막의 두께를 조절하기 위하여 코팅과 건조 및 전열처리 과정을 5회 반복하여 약 0.4  $\mu$ m의 박막을 얻었다. 전열처리된 막을 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C 및 850°C에서 30분간 각각 최종 열처리 하였고, 열처리 후 곧바로 공기중에서 급냉하였다. 본 실험은 전 과정을 공기중에서 행하였다.

PZT 박막의 열처리온도 변화에 따른 결정화도 및 배향성을 X-ray 회절(XRD) (MAC Science, MXP<sup>3A</sup>)  $\theta$ -2 $\theta$  스캔으로 분석하였으며, Schulz 반사법을 이용하여 극점도

분석( $\beta$  scanning) 으로 에피탁시를 조사하였다. 또한 주사형 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 표면 미세구조와 파단면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. XRD $\theta$ -2 $\theta$ 스캔

Fig. 1에 500°C 전열처리 및 600°C-850°C로 최종 열처리된 PZT 박막의 XRD 스펙트라 변화를 나타냈다. 이 그림으로, 500°C로 전열처리된 비정질 막이 600°C 이상의 온도로 열처리 됨에 따라 잘 배향된 PZT 박막으로 결정화됨을 알 수 있다. 열처리온도가 높아질수록 박막의 (001)/(h00) 피크의 강도는 증가하였으며, 750°C와 800°C로 열처리한 박막의 경우 가장 높은 피크 강도를 나타냈다. 그러나 850°C로 열처리한 박막은 750°C와 800°C로 열처리한 박막에 비해 피크의 강도가 오히려 감소되는 경향을 보였다. 이것은 고온에서 납의 휘발에 따른 PZT의 분해로 인한 결정화도의 감소에 기인한 것으로 생각된다.<sup>9)</sup> 모든 열처리 온도 영역에서 PZT 분말 회절에서 나타나는 가장 강한 피크인 정방형(110) 피크나 misoriented PZT 입계들은 관찰되지 않았으며, 이것은 곧 이 박막이 잘 배향되고 있음을 나타낸다. 또한 pyrochlore와 같은 2차상도 검출되지 않았다.

### 3.2. 극점도 분석

Fig. 2에서는 PZT 박막의  $\beta$  스캔 결과를 나타냈으며, 이때  $\alpha$ 각은 45°로 고정하였다. Schulz 반사법으로 측정하였고 PZT(110)/(101) 반사면을 선택하였는데, 이는 기판과의 분리도를 고려한 것이며  $2\theta=31.61^\circ$  [PZT(110) 반사면] 이었다. Fig. 2에 명확히 나타난 것처럼, 600°C 이상으로 열처리된 박막의  $\beta$  스캔은 90° 마다 준

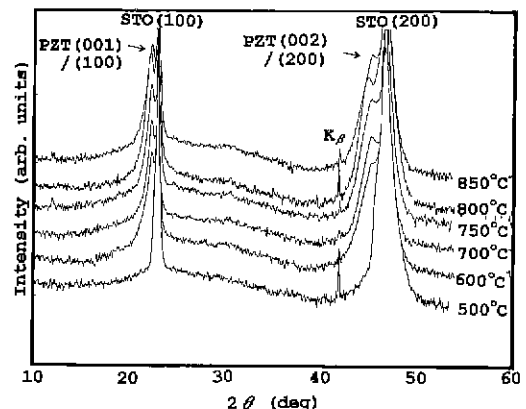


Fig. 1. XRD  $\theta$ -2 $\theta$  scans of PZT thin films heat treated at various temperatures on STO(100) substrate.

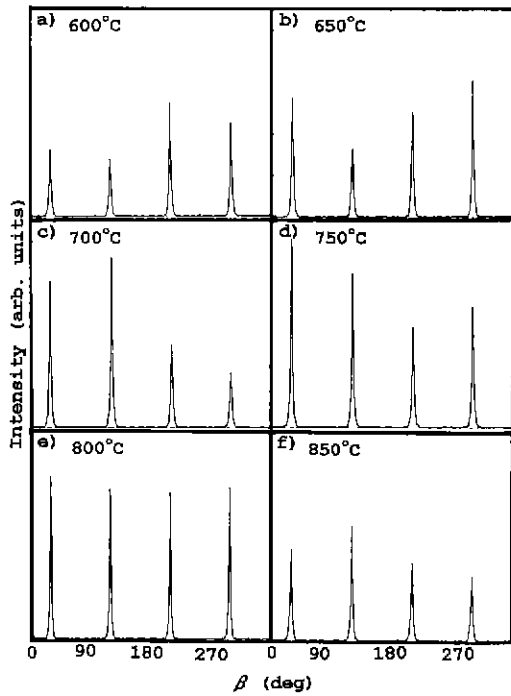


Fig. 2. Line profiles of  $\beta$  scans for the PZT films heat treated at various temperatures.

재하는 4개의 예리한 피크를 보였고, 열처리온도에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 그런데 Fig. 1(XRD  $\theta$ - $2\theta$  스캔)에서 나타난 것과 동일하게 850°C에서 열처리한 박막의 피크강도가 750°C와 800°C로 열처리한 박막의 강도보다 약했다.

Fig. 3의 (a), (b) 및 (c)에서는 750°C, 800°C 및 850°C로 각각 열처리한 PZT 박막의 극점도를 나타냈다. 각각의 극점도 상에 4개의 예리한 spot이 각 90°마다 얻어졌고 이것은 여기에 나타내진 않았지만 STO 기판의 것과 잘 일치하였다. 이 극점도 분석의 결과로 이들 PZT 박막은 STO 기판과 에피택살한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. PZT 박막과 STO 기판사이의 배향관계는 다음과 같다. 즉 PZT(001)//STO(100)과 PZT[100], [010]//STO[001] 또는 PZT(100)//STO(100)과 PZT[010], [001]//STO[001] 이다.

한편 Fig. 4에서는 열처리온도 변화에 따라  $\beta$  방향으로의 Full widths at half maximum (FWHM) 값의 변화를 나타냈다. XRD  $\theta$ - $2\theta$  스캔 및  $\beta$  스캔 스펙트라의 강도 변화와 유사하게 750°C와 800°C에서 가장 낮은 FWHM 값을 나타냈으며, 850°C에서 오히려 약간 증가하는 경향을 보였다. 따라서, 이상의 결과를 종합하여 볼 때 결정화도와 에피택시가 높은 박막의 열처리 온도는 750°C와 800°C가 적당함을 알 수 있었다.

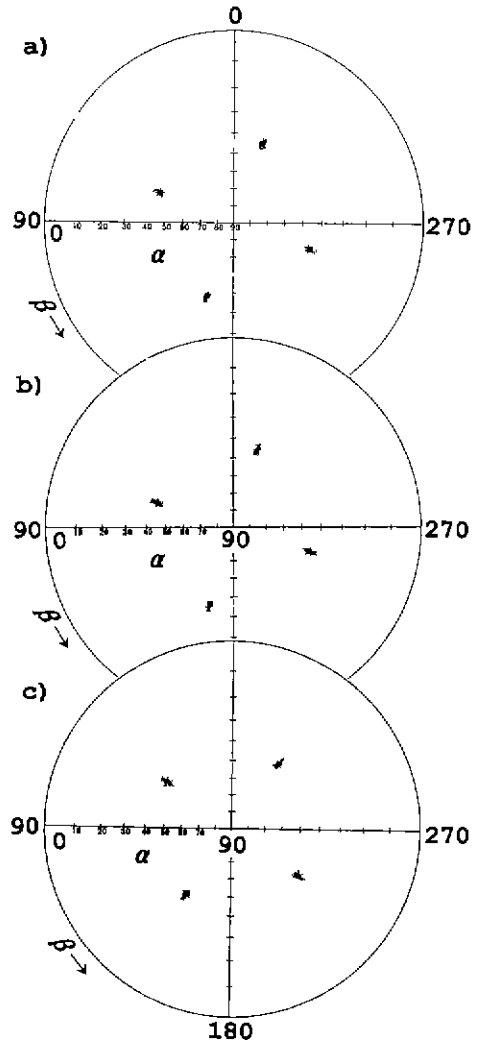


Fig. 3. Pole figures of PZT(110)/(101) reflections for the films on STO(100) heat-treated at (a) 750°C, (b) 800°C and (c) 850°C respectively.

### 3.3. 표면 미세 구조

앞 절의 XRD 분석에서 가장 좋은 특성을 나타낸 750°C와 800°C의 열처리 온도에서 제조된 박막의 표면 미세구조 특성을 관찰하기 위하여 SEM 분석을 행하여 Fig. 5의 (a)와 (b)에 각각 나타냈다. 일반적으로 졸-겔법과 같은 화학적인 방법으로 제조한 박막에서는 미세 기공과 결함이 쉽게 발견되지만,<sup>10)</sup> 본 실험에서는 750°C로 열처리된 박막의 경우 박막의 pole-figure 분석에서 나타난 바와 같이 면내 배향성이 좋아 균질한 입자 성장이 일어나서 표면의 특성이 다른 화학적인 방법으로 제조된 것, 즉 다결정질 막보다 좋은 것으로 생각된다. 그러나 800°C로 열처리한 박막은 다결정질적인 입체가 나

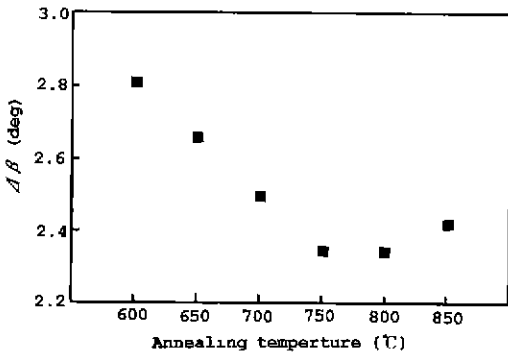


Fig. 4. Variation of FWHM ( $\Delta\beta$ ) for the PZT films according to the heat-treatment temperature.

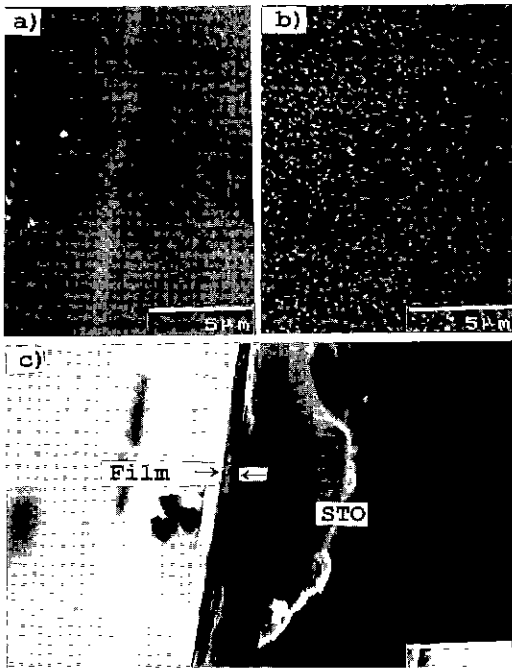


Fig. 5. SEM photographs of free surfaces for the films heat-treated at 750°C (a) and 800°C (b) and fractured cross section for the film heat-treated at 750°C (c).

타났다.

Fig. 5 (c)에서 볼 수 있듯이 750°C에서 열처리한 박막의 파단면은 막과 기판 사이의 계면을 따라 치밀하고 균질함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

출발물질로 metal naphthenate를 사용하고 spin-coating법을 이용하여 STO(100) 기판위에 에피탁살

PZT 박막을 제조하였다. 750°C로 열처리하여 균질하고 smooth한 표면을 가진 고배향성 막을 제조하였고, X-ray 회절 극점도 분석( $\beta$  스캔)을 통해 이 막이 기판과 에피탁살한 관계를 가지고 있음을 확인하였다. 열처리 온도가 800°C로 증가함에 따라 박막의 표면에 다결정질적인 뚜렷한 입자가 나타났으며, 850°C에서는 박막의 결정화도 및 에피탁사가 감소하였다.

#### REFERENCES

- 1 S. H. Ling, Y. S. Tang, W. S. Au and H. K. Wong, "Epitaxial Growth of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  films on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  by Pulsed laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **65**(15), 1757-1759 (1993).
- 2 W. Bran, B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai and B. J. Wilkens, "Epitaxial Lead Zirconate-Titanate Thin Films on Sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(4), 467-469 (1993).
- 3 M. de Keijer, 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), 393-402 (1966).
- 4 C. M. Foster, G. R. Bai, R. Jammy, L. A. Wills and R. Hiskes, "Properties and Variation with Composition of Single-Crystal  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Thin Films Prepared by MOCVD," pp.139-149 in *Treatise on Epitaxial Oxide Thin Films Vol. 401*, Epitaxial Oxide Thin Films II, Ed. by D. K. Fork, R. M. Wolf and T. Shiosaki, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996.
- 5 R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Thin Films and Their Crystallographic, Pyroelectric, and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989).
- 6 K. Nashimoto, D. K. Fork and G. B. Anderson, "Solid Phase Epitaxial Growth of Sol-Gel Derived  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{MgO}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(7), 822-824 (1995).
- 7 K. Nashimoto and S. Nakamura, "Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived Epitaxial and Oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Pt. 1, No. 913, 5147-5150 (1994).
- 8 S. Okamura, A. Kakimi and T. Tsukamoto, "Formation and Electrical Properties of Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films by Spin Coating and Pyrolysis of Metal Naphthenates," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(2), 202-204 (1995).
- 9 H. M. Lee, K. S. Hwang and B. H. Kim, "Effect of Annealing Temperature on Epitaxy and Surface Morphology of  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  Thin Films on  $\text{MgO}$  by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, to be published (1998).
- 10 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).