

LaNiO₃의 (100)배향성이 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 결정성장과 강유전성에 미치는 영향

Effects of (100) Orientation of LaNiO₃ on the Growth and Ferroelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films

박민석¹, 서병준¹, 유영배¹, 문병기², 손세모³, 정수태^{1,a}

(Min-Seok Park¹, Byung-Joon Seo¹, Young-Bae Yoo¹, Byung-Kee Moon², Se-Mo Son³, and Su-Tae Chung^{1,a})

Abstract

Pb(Zr,Ti)O₃[PZT] thin films were prepared on a highly (100) oriented LaNiO₃[LNO] and a randomly oriented LNO by sol-gel process. The PZT thin films on a highly (100) oriented LNO show a high (100) crystal orientation (F=100 %), those on a randomly oriented LNO show a random crystal orientation (F=60 %). All the PZT layer have a flat and dense microstructure with large columnar grains and their grain size are 25 nm. In the ferroelectric curves at electric field of 40 kV/cm, a highly (100) oriented PZT/LNO samples show coercive field, E_c=10 kV/cm and remanent polarization, P_r=14.5 μC/cm², while a randomly oriented PZT/LNO sample show E_c=10 kV/cm and P_r=5.4 μC/cm².

Key Words : PZT thin film, LaNiO₃, Crystal orientation, Sol-gel, Ferroelectric

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃[PZT라 함] 강유전체 박막은 낮은 제조온도와 높은 잔류 분극을 가지므로 압전, 초전, 비휘발성 메모리 디바이스, MEMS 디바이스의 응용에 사용된다[1]. PZT 박막의 전극으로 사용되는 Pt전극은 PZT 물성의 열화를 초래하므로 PZT의 결정구조(perovskite)와 비슷하고 낮은 저항값을 가지는 LaNiO₃[LNO라 함] 물질 위에 PZT를 코팅한 PZT/LNO 구조에 대한 연구가 많이 되고 있다[2-5].

PZT와 같은 강유전성 물질은 높은 배향성을 갖게 되면 강유전성질의 향상과 더불어 스윛칭 피로 특성이 개선된다[6,7]. PZT 물질의 배향성을 제어

하는 기술은 기판 물질과 박막의 두께에 영향이 매우 크지만, 주로 기판물질에 의한 에피택시얼 성장이 사용된다. Meng 등은 Si 기판위에 (100) 방향으로 LNO 결정구조를 배향하고 그 위에 (100) 방향으로 배향성을 가진 PZT 박막을 성장시켰다[8]. 그러므로 기판 물질의 배향성을 조절하는 것이 매우 중요하다고 생각한다.

본 실험에서는 Si(100) 기판위에 LNO 용액을 도포하고 열처리 방법을 다르게 하여 (100)배향성과 무배향성인 LNO 박막을 각각 만들고, 그 위에 PZT 박막을 성장시켜 PZT/LNO/Si 구조를 만들었다. 그리고 LNO의 (100) 배향성이 PZT 박막의 결정성장(배향성)과 강유전성에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

1. 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동 599-1)
2. 부경대학교 물리학과
3. 부경대학교 화상정보공학부

a. Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr
 접수일자 : 2005. 1. 21
 1차 심사 : 2005. 3. 11
 심사완료 : 2005. 3. 17

2. 실험

LNO용액은 lanthanum nitrate, La(NO₃)₃ (99.99 %, Aldrich)와 nickel acetate, Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O (98 %, Aldrich)를 사용하였다. 열처리 방법(열전

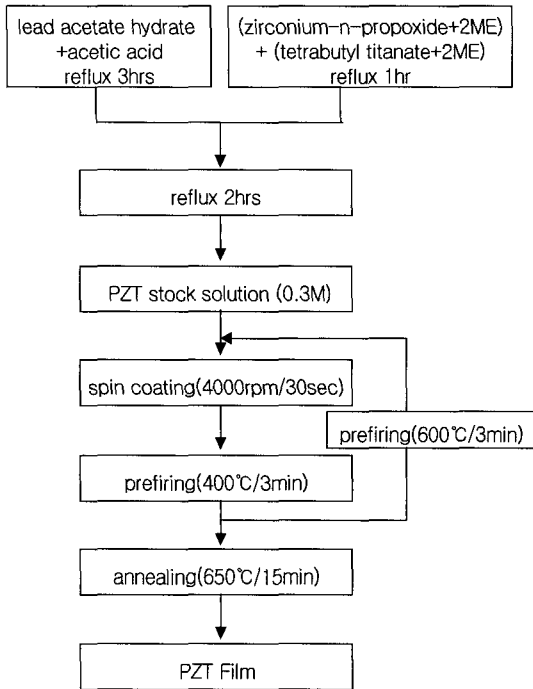


그림 1. PZT 박막의 증착공정도.
Fig. 1. Depositing process of PZT thin films.

달 방향)에 따라서 배향된 LNO와 무배향된 LNO가 만들어지며, 자세한 제조공정은 본 저자의 문헌에 있다[9]. 그리고 PZT(Zr/Ti=53/47)용액의 제작은 다음과 같다. lead acetate trihydrate, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich)와 acetic acid를 혼합하고 3시간 동안 환류시킨 후 물을 제거하였다. 그리고 zirconium propoxide, $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (70 wt% solution in 1 propanol; Aldrich)와 titanium isopropoxide $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (>97% Ti content; Aldrich)를 질소 분위기에서 2-methoxy ethanol과 혼합하여 1시간 동안 환류하였다. 이러한 두 물질을 혼합하고 2시간 동안 환류하여 최종적으로 0.3 M의 PZT 용액을 만들었다.

(100) 방향의 배향성이 각각 다른 2 종류의 LNO 박막(배향된 박막과 무배향된 박막) 위에 PZT 용액을 코팅하였다. 400 °C의 중간 열처리 과정을 거쳐 650 °C에서 15 분간 최종 열처리를 하였다. 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였고, 열의 전달방향은 LNO에서 PZT방향으로 하였다. PZT막 증착을 위한 공정도를 그림 1에 나타내었으며, 이러한 공정을 통해 균

열이 없는 PZT박막(8회)을 만들었다.

XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)를 이용하여 박막의 결정상 분석을 행하였고, SEM(S-2000, HITACHI)과 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)으로 박막의 두께와 미세구조를 관찰하였다. 상부 전극으로 Ag를 증착(지름 1 mm의 마스크 사용)하여 Ag/PZT/LNO/Si 구조에 대한 전기적 특성을 구하였다. 유전상수 및 유전 손실 값은 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)로 측정하였다. 이력곡선 측정을 위해 RT-66A (standardized ferroelectric test system, Radiant technologies)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 배향된 것과 무배향된 LNO 박막의 X선 회절분석을 나타낸 것이다. (100)으로 배향된 LNO 박막(a)에는 (100) 및 (200) 피크를 갖는 pseudocubic 구조가 주로 나타났고, 그 외에 (110) 피크가 매우 작게 관찰되었다. 이러한 XRD 결과로부터 계산된 박막의 격자 상수((100)에서 계산) $a=3.84 \text{ \AA}$ 이었다(JCPDS 33-0710). 또한 LNO 박막은 (100) 방향으로 결정구조가 주로 배향되었음을 알 수 있고, (100) 방향의 배향률 $\{I(100)+I(200)\}/\{I(100)+I(110)+I(200)\}$ 은 $F=97 \%$ 이었다. 이 시료를 배향LNO라 부른다. 그리고 무배향된 LNO 박막(b)에는 주 피크가 (110) 방향이고 그 외에 (100) 및 (200) 피크가 관찰되었으며, *표는 미확인된 피크이다. 이러한 XRD 결과는 rhombohedral 구조(hexagonal cell, JCPDS 33-0711)와 유사하고 계산된 박막의 격자 상수((202)와 (104)에서 계산) $a=5.41 \text{ \AA}$, $c=6.58 \text{ \AA}$ 이었다. 이 LNO 박막은 결정구조가 (110) 방향으로 배향되었으나 (100) 방향의 배향성을 비교하기 위하여 계산된 (100)방향의 배향률은 $F=41 \%$ 이었다. 이 시료를 무배향LNO라 부른다. LNO 박막의 성장시에 열처리 방향에 따라서 (100)방향의 배향성이 다른 이유는 LNO 박막의 결정성장이 Si(100)기판에 의한 에피택시얼의 원리에 기인한다고 생각되며[8,9], 에피택시얼 방법으로 결정이 성장하기 위해서는 열에너지의 전달 방향이 매우 중요함을 알 수 있다. 한편 LNO 박막의 결정화 정도를 나타내는 X선 회절 피크의 강도는 배향LNO(그림 2(a))의 (200) 피크가 무배향LNO(그림 2(b))의 (110) 피크보다 약 10배나 큼을 보였고, 배향LNO의 피크가 (100)방향으로만 나타

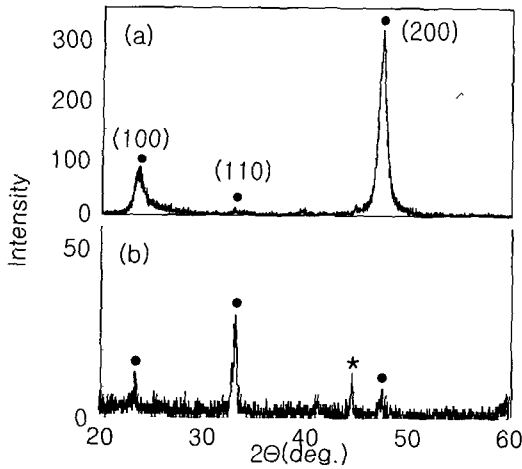


그림 2. LNO 박막의 XRD곡선.

- (a) 배향LNO
- (b) 무배향LNO.

Fig. 2. XRD patterns of LNO thin films.

- (a) (100) oriented LNO
- (b) randomly oriented LNO.

나는 것으로 보아서 단결정과 비슷하다. 그리고 무배향LNO의 피크는 여러 방향의 피크가 존재하므로 다결정이라 생각된다.

그림 3은 배향LNO와 무배향LNO 전극 위에 각각 PZT 박막을 성장시킨 시료에서 PZT 박막의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. 그림 3(a)와 같이 배향LNO 전극위에 성장된 PZT는 (100)과 (200) 피크만 관찰되었다. 몇몇 연구자들의 실험에서는 PZT의 피크와 더불어 LNO 기판의 (200) 피크가 아주 작게 존재하였으나[3,8,10], 본 실험에서는 인식하기가 어려웠다. 이러한 차이는 LNO 박막의 제조법[8]에 차이가 있을 것으로 생각된다. 이 PZT 박막의 (100) 배향률 $(I(100)+I(200))/(I(100)+I(200))$ 은 거의 F=100%이며, 박막의 성장이 (100) 방향으로 잘 배향된 LNO 박막에 매우 의존성을 나타낸다. 그리고 (100) 또는 (200) 피크에서 계산한 PZT의 격자상수는 $a=4.04 \text{ \AA}$ 를 나타내었다. 이 값은 일반적인 PZT의 격자상수($a=3.95\text{-}4.10 \text{ \AA}$)와 비슷한 결과이다. 또한 (100) 방향의 PZT 피크의 강도도 매우 뚜렷한 약 6500 counts/sec였다. 따라서 PZT 박막의 배향성이 모두 (100) 방향으로 나타나는 이유는 하부전극으로 사용된 LNO의 격자상수($a=3.84 \text{ \AA}$)가 PZT의 격자상수와 비슷하므로 (100) 방향으로 배향된 LNO의 결정구조에 영

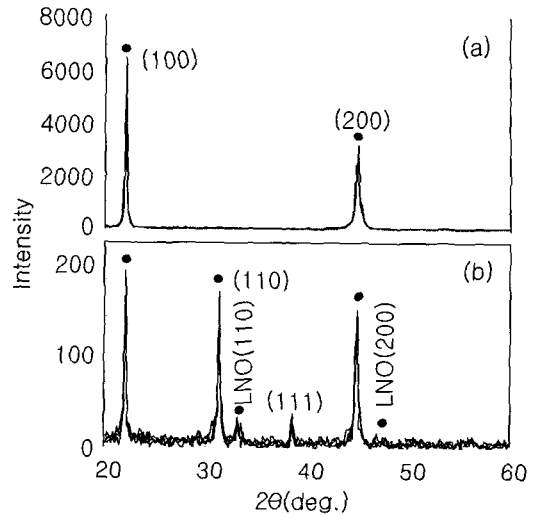


그림 3. LNO 기판 위에 증착된 PZT 박막의 XRD곡선. (a) 배향LNO, (b) 무배향LNO.

Fig. 3. XRD patterns of PZT thin films on LNO substrate.

- (a) (100) oriented LNO,
- (b) randomly oriented LNO.

향을 받아서 PZT가 에피택시얼 성장을 하였기 때문이다.

그림 3(b)와 같이 무배향LNO 전극위에 성장된 PZT는 (100), (110) 및 (200) 피크가 거의 비슷한 크기이고, 그 이외에 약하게 (111) 및 (211) 피크가 관찰되었다(JCPDS 33-0784). 또한 (111)과 (211) 피크에서 계산한 격자상수는 $a=4.03 \text{ \AA}$ 이었다. 그리고 LNO의 (110) 및 (200) 피크도 함께 관찰되었다. PZT의 무배향성을 나타내는 여러 종류의 피크가 나타나는 이유는 무배향LNO 박막이 무배향성이었기 때문이다. 이러한 결과는 Pt를 기판으로 하는 PZT 박막에서 주로 관찰된다[3,9]. PZT 박막의 (100) 배향률 $(I(100)+I(200))/(I(100)+I(110)+I(111)+I(200)+I(211))$ 은 F=60%를 보였고, PZT (100) 피크의 최대 강도가 약 190 counts/sec였다. 이러한 결과로 보아서 무배향LNO 박막 위에 성장시킨 PZT는 다결정으로 성장되었다고 생각한다.

그림 4는 (100) 방향의 배향률이 각각 다른 배향 LNO와 무배향LNO 전극 위에 PZT 박막을 성장시킨 시료의 XRD곡선으로부터 $\beta \cos \theta / \lambda$ 에 대한 $\sin \theta / \lambda$ 를 나타낸 것이다.

이 곡선은 다음 식과 같은 Williamson-Hall 곡선[11]을 이용한 것으로, 박막에 대한 결정상의 응력

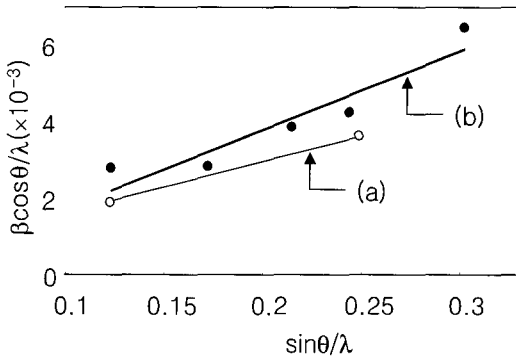


그림 4. PZT/LNO 박막의 Williamson Hall 곡선.
(a) PZT/배향LNO, (b) PZT/무배향LNO.
Fig. 4. Williamson Hall plots for PZT/LNO thin films. (a) PZT/oriented LNO, (b) PZT/randomly oriented LNO.

과 입자크기에 대한 정보를 XRD 곡선의 반치폭 (FWHM)으로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

여기서 β는 radian으로 나타낸 FWHM, θ는 회절 피크의 Bragg 각, λ는 X선 파장, ε은 평균입자크기 및 η는 입자의 평균응력이다. 이 곡선으로부터 구한 기울기는 박막의 응력을 나타낸다. PZT/배향 LNO 시료의 응력, η=0.013이며, PZT/무배향LNO 시료의 응력, η=0.021이다. 무배향LNO의 물질위에 성장된 PZT의 응력은 배향LNO 물질보다 조금 큰 응력을 나타내었다. 이것은 LNO의 결정격자와 PZT의 결정격자 크기의 차이에 기인한다. 즉PZT의 결정격자 a 4.03 4.04 Å인데 비하여 배향LNO의 격자상수 a=3.84 Å(JCPDS 33 0710, cubic)이고, 무배향 LNO의 격자상수 a=5.41 Å(JCPDS 33 0711, rhombohedral)이다. 따라서 PZT/배향 LNO에서는 부정합율((4.04 3.84)/4.04)이 0.05임에 비하여 PZT/무배향LNO에서는 부정합율((5.41 4.03)/4.03)이 0.34로 크기 때문에 LNO 기판위에 성장된 PZT의 응력이 증가하였다고 생각된다. 그리고 응력곡선과 Y축의 만나는 점의 역수는 증착 막의 입자크기를 나타내는데, 그림에서 이 절점은 배향과 무배향 기판의 종류에 관계없이 거의 일치하였으며 계산된 입자크기는 FESEM(그림 5)에서 보여준 입자의 크기보다는 약 2배인 50 nm였다. 이 곡선

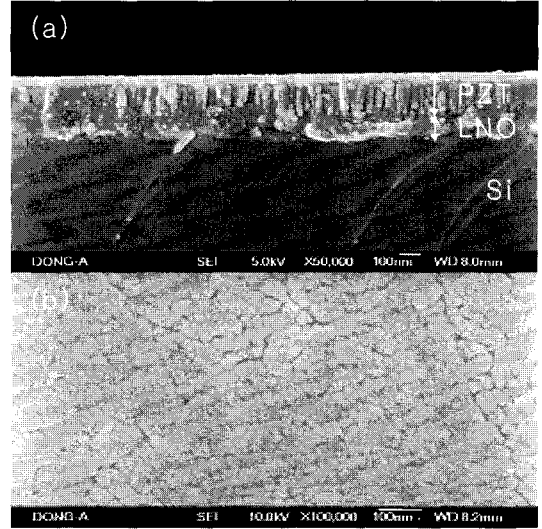


그림 5. PZT/LNO 박막의 사진.
(a) 단면, (b) 표면.
Fig. 5. Photographs of PZT/LNO thin film. (a) cross section, (b) surface image.

에서 PZT 박막의 입자크기는 LNO의 (100) 배향성에 별 영향이 없음을 의미하며, 이러한 결과는 FESEM(그림 5 참조)으로 입자의 크기가 거의 비슷함을 확인하였다.

그림 5는 PZT/배향LNO 박막의 단면과 PZT박막의 표면을 나타낸 것이다(여기서 PZT/무배향 LNO 시료가 거의 동일하였으므로 생략하였다). PZT의 박막은 매우 평탄하고 두께가 일정하며 4회 코팅으로 약 250 nm였다. 또한 박막의 입자는 균일하고 입경의 크기는 약 25 nm를 나타내었다. 그리고 박막의 단면에서 LNO는 입자(granular)구조인 반면에 PZT는 주상(columnar)구조로 성장되었음을 나타내었다. 이러한 성장 역시 PZT/무배향 LNO 시료에서도 같은 구조이고, Chae 등[3]과 Meng 등[8]의 보고와 동일하였다. 따라서 LNO 박막 위에 성장시킨 PZT 박막의 주상구조는 PZT와 LNO가 모두 perovskite 구조이므로 격자의 정합이 좋기 때문이라 생각한다. 참고로 본 실험실에서 Pt를 기판으로 한 PZT에서는 입자구조를 나타내었으며[12], LNO를 기판으로 PZT에서도 입자구조를 나타낸 논문도 보고되었다[5].

PZT 박막의 유전특성을 조사하기 위하여 Ag/PZT/LNO/Si 헤테로 접합시료를 만들었다. 이 시료들의 1 kHz에서 비유전율은 약 900이고, 유전

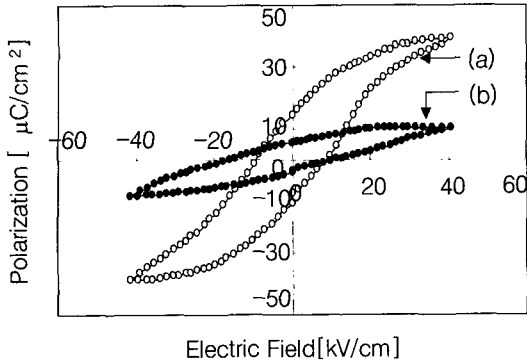


그림 6. PZT/LNO 박막의 강유전특성.
 (a) PZT/배향LNO, (b) PZT/무배향LNO.
 Fig. 6. Ferroelectric curves of PZT/LNO thin films. (a) PZT/oriented LNO, (b) PZT/randomly oriented LNO.

손실은 0.07인 양호한 유전상수를 가졌다. 그리고 PZT/배향LNO와 PZT/무배향LNO시료에 대한 강유전특성을 나타낸 것이 그림 6이다.

두 시료의 항전계는 약 10 kV/cm로 비슷하였으나 그 값들이 PZT/LNO 구조나 PZT/Pt 구조에서 보고된 약 100 kV/cm의 1/10 밖에 되지 않았다 [13,14]. 낮은 항전계를 갖는 메모리 소자는 쌍극자 모우멘트의 스위칭 속도를 빠르게 할 수 있으므로 고속 스위칭 소자에 유리하다. 그리고 시료의 잔류분극은 PZT/무배향LNO에서는 5.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 인데 비하여 PZT/배향LNO에서는 14.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 약 2.7 배 증가하였다. 이러한 차이는 전술한 바와 같이 PZT 박막의 (100) 배향률이 60 %에서 100 %로 증가하였기 때문이다. 한편 Yu 등은 PZT 박막이 c축으로 높은 배향성을 가지더라도 LNO 전극위에 완전한 에피텍시얼 성장이 되지 않으면 그 값들이 낮음을 보고하였다[5]. 그러므로 잘 배향된 LNO 전극위에 PZT 박막을 에피텍시얼로 성장시키면 낮은 항전계에 비하여 높은 잔류분극을 가지는 강유전체 박막을 만들 수 있다. 이러한 특성은 스위칭 에너지를 줄이는 고속메모리 소자에 적합하다고 생각한다.

4. 결론

줄 겔법으로 Si(100)기판위에 (100) 방향으로 배향된 LNO와 무배향된 LNO 박막을 각각 만들고,

이 박막위에 PZT를 성장시켜 PZT 박막의 결정성장과 강유전성을 조사하였다. 각각의 LNO박막 위에 성장된 PZT 박막의 (100) 배향률은 배향된 LNO에서는 100 %, 무배향된 LNO에서는 60 %로 LNO 박막의 배향률과 비슷하였다. 모든 시료에서 PZT 박막은 평탄하고 치밀하면서, 입자가 약 25 nm로 미세하고 주상구조로 성장되었다. 인가전계가 40 kV/cm인 강유전특성에서 무배향된 PZT/LNO 시료는 항전계가 10 kV/cm, 잔류분극이 5.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 인 반면에 배향된 PZT/LNO 시료에서는 동일한 항전계(10 kV/cm)에서 잔류분극이 14.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 약 2.7배로 증가하였다. 따라서 잘 배향된 LNO 전극위에 PZT 박막을 에피텍시얼로 성장시키면 낮은 항전계에 비하여 높은 잔류분극을 가지는 강유전체 박막을 만들 수 있다.

참고 문헌

- [1] 유병곤, “테마기획/FRAM소자의 기술현황분야, 강유전체 메모리 기술과 멀티미디어에의 응용”, 전기전자재료, 13권, 4호, p. 1, 2000.
- [2] K. S. Hwang and B. Kang, “Chemical solution derived epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films on textured LaNiO_3 electrode”, J. of Materials Science letters, Vol. 18, p. 2013, 1999.
- [3] B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. LEE, M. S. Jang, S. J. Lee, S. H. kim, W. S. Baek, and S. C. Kwon, “Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films deposited on metallic LaNiO_3 and Pt electrodes”, Thin solid Films, Vol. 410, p. 107, 2002.
- [4] X. J. Meng, Z. X. Ma, J. L. Sun, L. X. Bo, H. J. Ye, S. L. Guo, and J. H. Chu, “Highly oriented $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ thin films on LaNiO_3 -coated si substrate derived from a chemical solution technique”, Thin Solid Films, Vol. 372, p. 271, 2000.
- [5] S. S. Kim, B. I. Kim, Y. B. Park, T. S. Kang, and J. H. Je, “Growth of a textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin film on $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(001)$ using pulsed laser deposition”, Applied Surface Science, Vol. 169-170, p. 553, 2001.
- [6] T. Yu, Y. F. Chen, Z. G. Liu, S. B. Xiong,

- L. Sun, X. Y. Chen, and N. B. Ming, "Growth of highly c-axis-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films on LaNiO_3 electrodes by pulsed laser ablation", *Materials Letters*, Vol. 26, p. 291, 1996.
- [7] T. Q. Shao, T. L. Ren, X. N. Wang, J. Zhu, L. T. Liu, and Z. J. Li, "High quality silicon based PZT thin films for memory applications", *Microelectronic Engineering*, Vol. 66, p. 713, 2003.
- [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. of Crystal Growth*, Vol. 200, p. 100, 2000.
- [9] 박민석, 김대영, 서병준, 김강언, 정수태, "열처리조건이 LaNiO_3 줄-겔 박막의 배향성과 구조 및 저항성에 미치는 영향", *한국전기전자재료학회논문지*, 17권, 8호, p. 859, 2004.
- [10] Ming-Sen Chen, Jenn-Ming Wu, and Tai-Bor Wu, "Effects of (100)-textured LaNiO_3 electrode on crystallization and properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, No. 9A, p. 4870, 1995.
- [11] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, Iss. 1, p. 22, 1952.
- [12] 서병준, "Pt 및 LNO 전극에 sol-gel법으로 코팅한 PZT 박막의 전기적특성", *부경대학교 대학원 공학석사학위논문*, 2004.
- [13] C. H. Lin, W. D. Hsu, and I. N. Lin, "Ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic decomposition process", *Applied Surface Science*, Vol. 142, p. 418, 1999.
- [14] 손영훈, 김경태, 김창일, 이병기, 장의구, "Sm 이 첨가된 PZT 박막의 강유전특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 2호, p. 178, 2004.