

## 비정질 $PbTiO_3$ 박막의 결정화에 관한 연구

강영민 · 김상섭 · 백성기

포항공과대학 재료·금속공학과

(1993년 3월 30일 접수)

### Crystallization of Amorphous $PbTiO_3$ Thin Film

Young-Min Kang, Sang-Sub Kim and Sunggi Baik

Department of Materials Science and Engineering

Pochang Institute of Science and Technology (POSTECH)

(Received March 30, 1993)

#### 요 약

RF magnetron sputtering법으로  $300^\circ\text{C}$ 에서 백금 기판위에 증착한 비정질  $PbTiO_3$  박막의 결정화 거동을 조사하였다.  $475^\circ\text{C}$ 에서 9분간의 열처리를 통하여  $PbO$ 의 휘발없이 완전한 perovskite상으로의 결정화가 이루어졌으며 열처리온도가 높으면 더 짧은 시간에 결정화가 완료되었다.  $475^\circ\text{C}$ 에서 등온열처리를 통한 결정화 속도를 조사한 결과, Avrami 상수는 약 4에 접근하였으며 이는 결정화 과정에서 일정한 핵생성 속도와 3차원적 등방성 결정성장이 이루어짐을 시사한다. TEM 관찰결과 결정화된 박막은  $20\sim 100\text{ nm}$  정도의 크기를 가지는 아주 미세한 결정립들의 무작위된 배열로 이루어져 있었으며  $90^\circ$  domain boundary의 형성은 없었다.

#### ABSTRACT

We studied the crystallization behavior of amorphous  $PbTiO_3$  thin film grown at  $300^\circ\text{C}$  by RF magnetron sputtering on Pt substrate. Crystallization to full perovskite phase was observed after annealing at  $475^\circ\text{C}$ , for 9 min, without  $PbO$  volatilization. The higher the annealing temperature, the shorter the time required for crystallization. The isothermal kinetic study at  $475^\circ\text{C}$  showed that the Avrami constant was approximately 4, which implies that the crystallization can be characterized by isotropic 3-dimensional growth with a constant nucleation rate. The TEM study revealed that the crystallized thin film was composed of very fine ( $20\sim 100\text{ nm}$ ) grains oriented randomly without any evidence of  $90^\circ$  domain boundaries.

#### 1. 서 론

$PbTiO_3$  박막은 CVD<sup>1)</sup>, MOCVD<sup>2)</sup>, Sol-Gel<sup>3)</sup>, laser ablation<sup>4)</sup>, sputtering<sup>5-7)</sup> 등 여러가지 방법으로 증착이 가능하다. 이들 방법중 스퍼터링법은 높은 에너지를 가진 원자들이 기판에 도달하기 때문에 박막의 결정성이 우수하고, 불순물의 오염을 방지할 수 있으며 여러가지 증착조건의 조절이 용이하므로 다른 방법에 비해 우수한 성질의 박막을 얻을 수 있으나, 증착속도가 느린 단점이 있다.

스퍼터링법에 의해 강유전성을 띄는 perovskite 구조를 가지는  $PbTiO_3$  박막의 증착에는 두가지의 경로가 가능하다. 기판의 온도를  $600^\circ\text{C}$  이상의 고온으로 유지

하며 증착하여 바로 perovskite상의 박막을 얻는 방법<sup>8,9)</sup>과, 약  $400^\circ\text{C}$  이하의 기판온도에서 비정질상으로 증착한 후 열처리함으로써 결정화를 통해 perovskite상의 박막을 얻는 방법<sup>7,10)</sup>이 있다. 특히 주의할 점은 이 중간의 온도 영역에서 점대칭의 결정구조를 가지고 있어 강유전성을 갖지 않는 pyrochlore( $Pb_2Ti_2O_6$ )상이 형성되며,  $750^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는  $PbTi_5O_7$ 상이 형성되는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>.

그러나  $PbTiO_3$  박막을 집적회로에 증착하기 위하여 고온에서 perovskite상으로 직접 증착시킬 경우에 높은 기판온도는 회로에 손상을 줄 수 있으며,  $600^\circ\text{C}$  근처에서 Pb의 sticking coefficient가 급격히 감소하기 때문에 고온증착은 조성의 조절이 어렵다<sup>11)</sup>. 이러한 문제들은 저

온에서 비정질상으로의 증착과 후열처리를 통한 perovskite상 결정화로 극복될 가능성이 있다. 비정질  $PbTiO_3$  박막의 결정화에 대한 기존의 연구<sup>7,8)</sup>에 의하면 500~600 °C에서 수시간 열처리 해야 perovskite상이 형성되는 것으로 보고되어 있으나, 결정화에 대한 명확한 속도론적인 고찰이나 결정화 과정에서 박막의 구조 및 성분의 변화에 대한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 RF magnetron sputtering법을 이용하여 비정질상의  $PbTiO_3$  박막을 증착한 후 이의 후열처리를 통해서 결정화 속도를 조사하고, 결정화 과정에서 박막내에서의 구조, 성분 등의 변화에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

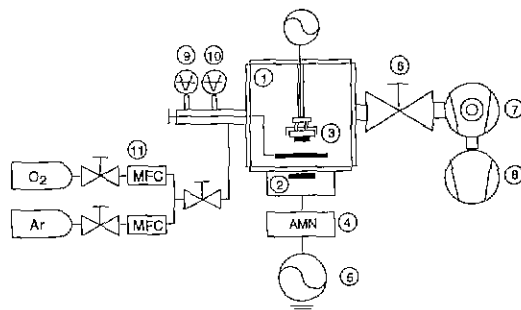
### 2.1. RF magnetron sputtering 장치

본 실험에 사용된 RF magnetron sputtering 장치는 Fig. 1의 개략도와 같이, 크게 증착실(Deposition Chamber), 진공배기장치(Vacuum Pump), 가스공급장치(Gas Supply System), RF 전원공급장치(RF Power Supply)로 구성된다.

증착실은 8" 6-way cube를 사용하였고, 증착실 아래의 port에 2" 지름의 타겟이 장착되는 planar magnetron sputtering gun을 설치하였다 위 port에는 950°C 까지 가열이 가능한 substrate heater를 설치하였으며 heating block의 내부에 열전기쌍을 삽입하여 기판의 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 증착실의 오른쪽 port에는 진공펌프가 연결되어 있으며 왼쪽 port에는 가스주입장치와 진공도 측정장치가 연결되어 있다. 또 앞면에는 view port를 설치하여 증착실 내부를 관찰할 수 있도록 하였다. 또한 증착실의 연결부위는 모두 초고진공이 가능한 UHV용 표준 부품을 사용하여 sputtering gun 부위를 떼어내면 evaporation 등 다른 박막증착도 실행할 수 있도록 증착실을 구성하였다.

진공배기장치는 배기속도가 1660 l/min인 rotary vane pump와 배기속도가 500 l/s인 turbomolecular pump로 구성하였으며, 증착실과 배기장치 사이에는 conductance를 조절하기 위한 gate valve를 설치하였다. 증착실의 진공도 측정은 Pirani gauge와 Penning gauge를 이용하여 저진공에서 초고진공까지 진공도를 측정할 수 있도록 하였다.

가스공급장치는 플라즈마의 형성을 위한 Ar과 O<sub>2</sub>의 양을 정확히 조절, 공급하기 위하여 두개의 MFC와 bellows valve, filter등으로 구성하였다.



- |                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 1 Vacuum chamber                  | 7 Turbomolecular pump   |
| 2 Target                          | 8 Rotary vane pump      |
| 3. Substrate and substrate heater | 9 Pirani gauge          |
| 4. Automatching network           | 10 Penning gauge        |
| 5 RF generator                    | 11 Mass flow controller |
| 6 Gate valve                      |                         |

Fig. 1. Schematic drawing of RF magnetron sputtering system.

RF전원공급장치는 13.56 MHz의 RF전원을 공급하기 위한 solid state plasma generator, 증착시 발생하는 reflectance를 최소화하기 위한 matching network와 matching network controller로 구성되었다.

### 2.2. 타겟제조

타겟은  $PbTiO_3$ 와  $PbO$ 혼합분말을 사용하였다.  $PbO$ 와  $TiO_2$ 분말을 Pb와 Ti 원소비가 1 : 1이 되도록 칭량한 후 전체 중량에 대해서  $PbO$ 가 5 wt% 추가로 첨가된 분말을  $ZrO_2$  ball을 사용하여 분쇄 및 혼합하였다. 이 분말을 건조시킨 다음 750°C에서 4시간 동안 대기분위기에서 하소하여  $PbTiO_3$  분말을 제조하였다. XRD분석결과  $PbTiO_3$ 상에 약간의  $PbO$ 상이 존재하였다. 15 wt%의 PVB binder를 첨가하여 직경 65 mm의 mold로 성형한 후 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 CIP하였다. 이 성형체를 대기중 450°C에서 20시간동안 가열하여 binder를 제거하고 직경 2"의 타겟을 제조하였다.

### 2.3. 기판준비

기판은 백금(Pt) 다결정 박판을 사용하였다. Alumina 분말로 0.05 μm까지 순차적으로 미세 연마한 백금박판(5 × 10 × 0.2 mm<sup>3</sup>)을 trichloroethylene, acetone, methyl alcohol의 순서로 15분간 초음파 세척후 끓는 methyl alcohol에서 10분간 세척하여 건조한 다음 기판으로 사용하였다.

### 2.4. 박막증착

**Table 1.** Sputtering Conditions for Amorphous PbTiO<sub>3</sub> Thin Films

Target	PbTiO <sub>3</sub> powder with 5w/o excess PbO
Substrate	Pt polycrystal
Base Pressure	3×10 <sup>-6</sup> Torr
Sputtering Gas	Ar/O <sub>2</sub> =90/10
Operating Pressure	1.2×10 <sup>-2</sup> Torr
RF Power Density	2 W/cm <sup>2</sup>
Substrate-Target Distance	70 mm
Deposition Time	6 hrs.

비정질 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하기 위한 재반변수들은 본 연구실에서 수행한 in-situ epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막제조에 관한 연구결과를<sup>9,10)</sup> 토대로 가장 epitaxial 성장에 적절한 것으로 판단되는 조건을 사용하였다. 기판온도를 제외한 증착조건을 Table 1에 정리하였다. 증착과정은 먼저 5×10<sup>-6</sup> Torr의 base 진공을 얻은 후 반응 가스(90% Ar, 10% O<sub>2</sub>)를 주입하여 1.2×10<sup>-2</sup> Torr의 압력으로 유지하고서 2 W/cm<sup>2</sup>의 RF power를 인가하여 플라즈마를 형성시켰다. 이때 셔터를 닫은 채로 10분간 스퍼터링한 후 6시간 증착하였다.

### 2.5. 후열처리

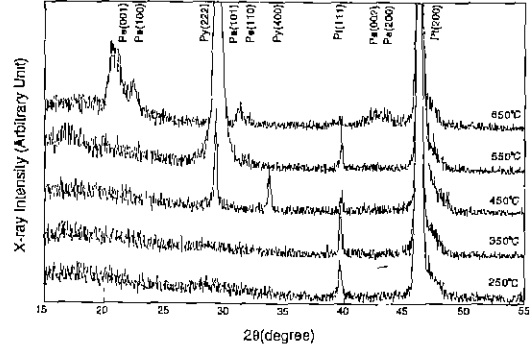
비정질 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화를 위한 후열처리는 전기로를 이용하여 공기분위기에서 시행하였다. 등온(isothermal) 열처리를 위해 로내에 알루미늄 보트를 넣고 열전기쌍을 보트 위에 설치하여 온도를 보정하였다. 열처리 시간은 로의 온도를 미리 맞추어 놓고 시편을 장입. 일정한 시간이 지난후 시편을 꺼냄으로써 조절하였다.

### 2.6. 박막분석

증착된 박막의 상과 열처리된 박막의 상을 조사하기 위하여 XRD(X선 회절) 분석을 하였고, Rutherford back-scattering spectrometry(RBS)를 이용하여 성분의 변화를 조사하였다. 박막의 표면구조와 미세구조의 관찰을 위하여 SEM과 TEM을 이용하였다. SEM시편은 박막표면에 금을 coating하여, TEM시편은 기판의 뒷면만 thinning, dimpling, ion milling하여 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기판온도에 따른 증착상의 변화



**Fig. 2.** XRD patterns of PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate deposited at different substrate temperature (Pe: Perovskite, Py: Pyrochlore, Pt: Platinum).

Fig. 2는 기판의 온도를 250°C에서 650°C까지 100°C 간격으로 변화시키며 박막을 증착하였을 때의 XRD 분석결과이다. 기판온도의 변화에 따라 서로 다른 상이 형성됨을 알 수 있다. 250°C와 350°C에서 증착한 박막의 XRD 패턴에서는 기판의 피크만 나타나고 다른 결정상에 의한 피크가 없는 것으로 보아 비정질상의 박막이 증착되었음을 알 수 있다. 450°C와 550°C에서 증착한 박막의 XRD 패턴에서는 pyrochlore(222), (400) 피크가 나타났으며 650°C에서 증착하였을 때에는 perovskite상에 의한 피크들이 나타남을 알 수 있다.

650°C에서 증착한 박막의 XRD 패턴에서 각 피크의 회절강도를 Harris method<sup>11)</sup>로 비교, 분석하여 박막의 우선배향성을 조사하였다. 이 방법은 각 면에 의한 회절강도를 분말(random orientation) 패턴에서의 회절강도와 비교하여 집합조직된 정도를 정량화하는 것으로 다음 식으로 그 지수를 표현할 수 있다.

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}} \bigg/ \frac{1}{n} \sum \frac{I_{jkl}}{I_{r,jkl}} \quad (1)$$

$P_{hkl}$  : Texture Coefficient

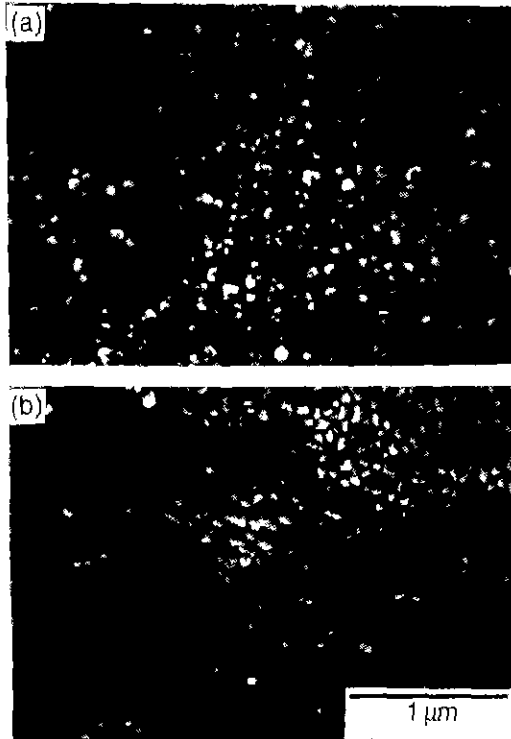
$I_{hkl}$  : Measured XRD intensity of hkl peak

$I_{r,hkl}$  : XRD intensity of hkl peak in powder pattern

각 (hkl)면에 의한  $P_{hkl}$ 값이 1이면 집합조직이 없는 경우이고, 1 이상의 값을 갖게 되면 (hkl)면의 방향으로 집합조직을 가지게 된다. 이 방법을 650°C에서 증착된 박막에 적용하여 집합조직지수(texture coefficient)를 계산한 결과를 Table 2에 정리하였다. (001)면에 의한 값이 3.36으로 나타나 PbTiO<sub>3</sub> 박막은 다결정 기판임에도 불구하고

**Table 2.** Texture Coefficient of Polycrystalline PbTiO<sub>3</sub> Thin Film on Pt at 650°C

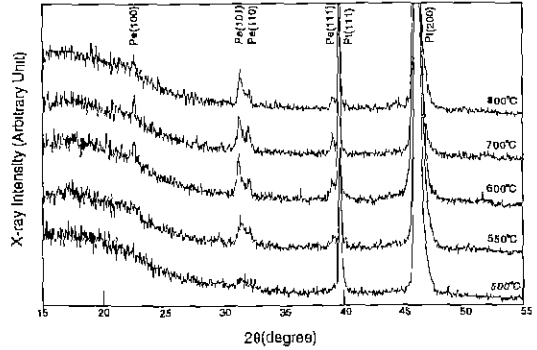
hkl	$I_{r,hkl}$	$I_{hkl}$	$I_{hkl}/I_{1,hkl}$	$P_{hkl}$
001	25	170	6.80	3.36
100	50	83	1.66	0.82
101	100	51	0.51	0.25
110	55	29	0.53	0.26



**Fig. 3.** SEM micrographs of (a) amorphous (300°C), (b) perovskite (650°C) PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate.

하고 분극의 방향인 c축이 박막 표면에 수직으로 우선 배향된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 300°C에서 비정질 상으로 증착한 박막과 650°C에서 perovskite상으로 증착한 박막의 표면 미세구조를 보여준다. 비정질 박막은 0.05 μm 정도의 크기를 가진 입자들로 구성되어 있고, 반면에 perovskite상으로 증착된 박막은 0.1~0.2 μm 정도 크기의 입자들로 구성되어 있으나 근본적인 미세구조의 차이를 보이지는 않는다. 다만 비정질상의 박막에 비해서 치밀한 구조를 보이고 있다



**Fig. 4.** XRD patterns of PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate annealed at different temperature for 15 min.

### 3.2. 후열처리에 의한 perovskite상 생성

300°C에서 비정질 상으로 증착한 시편들을 이용하여 후열처리 실험을 시행하였다. Fig. 4는 결정화시간을 15분으로 고정하고 온도를 500°C에서 800°C까지 변화시키며 열처리한 후 얻은 박막의 XRD 패턴이다. Perovskite상에 의한 피크와 기판에 의한 피크들이 나타나며 다른 상의 생성은 없음을 보여준다. 각 온도에서 열처리한 박막으로부터 얻은 XRD 패턴에서 (100), (101), (110), (111) 피크의 집합조각지수의 평균값을 계산해 보면 각각 1.00, 0.91, 1.04, 1.07로 나타난다. 따라서 후열처리에 의해 perovskite상으로 결정화된 박막은, in-situ로 perovskite상이 증착된 박막과 달리 그 결정방위가 무작위하게 배열됨을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 500°C에서 800°C까지 300°C의 범위로 변화하여도 PbTiO<sub>3</sub> 박막에 의한 피크들의 회절강도가 큰 변화가 없는 것으로 보아 500°C 정도의 낮은 온도에서도 perovskite상으로서의 결정화가 매우 빠르게 진행되었음을 알 수 있다

결정화 과정의 속도를 이보다 다소 낮은 온도인 475°C에서 조사하였다. 결정화정도를 구하기 위하여 XRD로 perovskite상 PbTiO<sub>3</sub>의 주 피크인 (101), (110) 피크의 회절강도를 정밀하게 측정한 후 각 피크를 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 컴퓨터 모사(computer simulation)를 이용하여 분리하였다. 분리된 피크의 회절강도와 반가폭을 곱하여 구한 적분강도값을 perovskite상의 상대적인 양으로 간주하였다. Fig. 6은 이와같은 과정을 통해서 얻은 적분강도의 변화를 나타낸 것이다. 5분 열처리했을 때부터 perovskite상으로서의 결정화가 일어나기 시작하여 9분까지 급격하게 진행된 후 그 이상의 시간에서는 적분강도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 더이상 perovs-

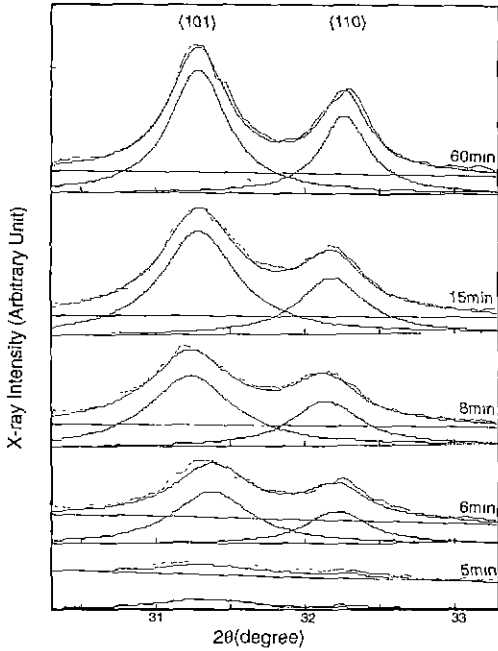


Fig. 5. Separation of (101) and (110) peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film of Pt substrate annealed at 475°C for different time.

kite상으로의 결정화가 진행되지 않는 것으로 판단된다

상변태 과정에서 여러 상이 혼재하는 heterogeneous계에서는 핵생성과 이의 성장을 통해서 상변태가 완료된다. 이때 핵의 성장속도는 물질의 계면으로의 확산과 계면에서의 상변화에 의해 지배를 받게 된다. 다음 식은 heterogeneous계에서의 등온(isothermal) 상변태 과정을 서술하는 Johnson-Mehl-Avrami식이다<sup>12)</sup>.

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2)$$

x : fraction of crystallization

k : rate constant(min<sup>-1</sup>)

t : time(min)

n : Avrami constant

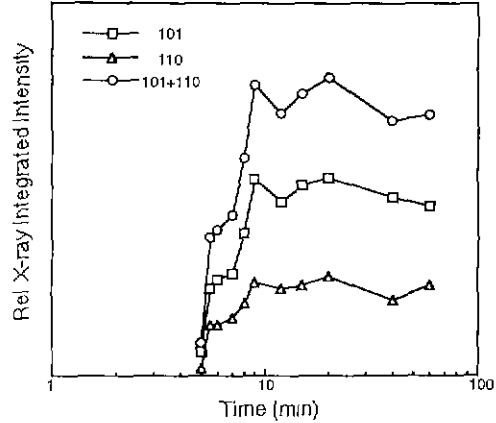


Fig. 6. Variation of X-ray Integrated Intensity of (101) and/or (110) peak as a function of annealing time at 475°C

이 식에서 Avrami 상수(n)는 비정질상에서 perovskite 상으로 변태할 때 그 변태양상을 예측할 수 있는 정보를 제공한다. 식 (2)를 다음과 같이 변형하여

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (3)$$

$\ln(-\ln(1-x))$  vs.  $\ln(t)$  그래프의 기울기로부터 Avrami 상수를 구할 수 있으며 Avrami 상수를 구함으로써 핵 생성속도, 성장속도를 제어하는 요인, 성장방향의 이방성 등을 예측할 수 있다. 여러가지 변태 양상에 따른 Avrami 상수를 Table 3에 요약하였다<sup>13)</sup>.

5분에서 8분까지 열처리한 박막에서의 적분강도를 perovskite상으로의 결정화가 더이상 진행되지 않는 9분 이상의 시간에서 열처리한 박막들의 적분강도 평균값과 비교하는 방법으로 결정확분율을 구하여 식 (3)을 적용한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 최소자승법으로 기울기를 구한 결과 Avrami 상수는 4.24였다. 이는 Table 3에서 알 수 있듯이 결정화 과정이 일정한 핵생성속도를 가지며 생성된 핵은 3차원적인 등방성 결정성장이 이루어졌음을 시사하여 준다.

(101)피크와 (110)피크의 반가폭변화를 Fig. 8에 나타

Table 3. Avrami Constant According to Transformation Behaviors<sup>13)</sup>

Growth dimension	Depletive Nucleation		Constant Nucleation	
	Interface	Diffusion	Interface	Diffusion
1-Dimensional	1	1/2	2	3/2
2-Dimensional	2	1	3	2
3-Dimensional	3	3/2	4	5/2

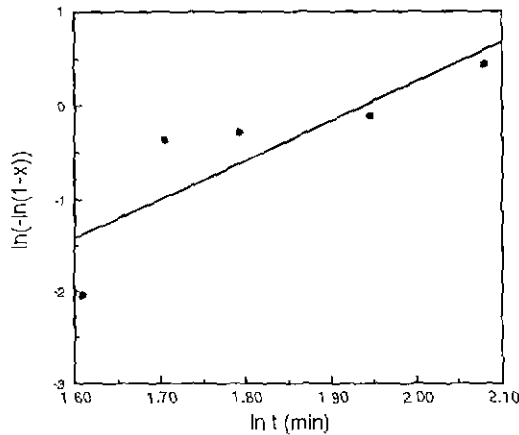


Fig. 7. JMA plot of crystallization of annealed PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate at 475°C.

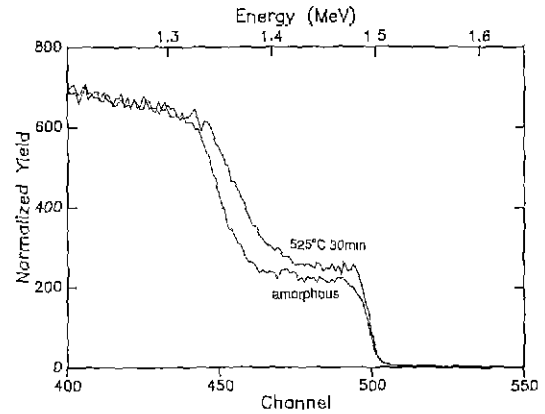


Fig. 9. RBS spectra of amorphous and annealed (525°C, 30 min) PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate.

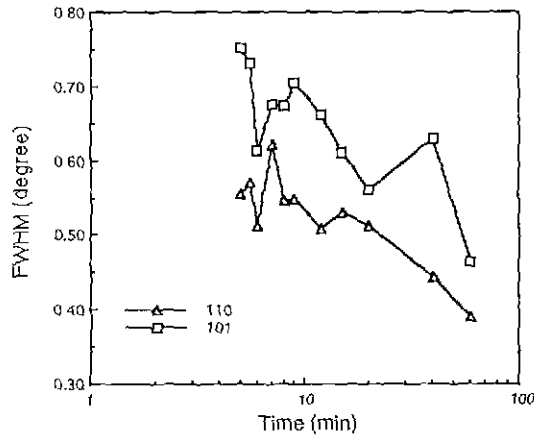


Fig. 8. Variation of FWHM of (101) and (110) peak as a function of annealing time at 475°C.

내었다. XRD 패턴에서 각 피크의 반가폭으로부터 Scherrer가 유도한 다음 식<sup>34)</sup>을 이용하여 입자의 평균크기를 계산할 수 있다.

$$FWHM = \frac{0.94 \lambda}{L \cos \theta} \quad (4)$$

$\lambda$  : wavelength of X-ray (1.54 Å for CuK $\alpha$ )

$L$  : particle size (Å)

$\theta$  : Bragg angle

즉 피크의 반가폭은 결정입자의 평균크기와 반비례의 관계를 가지고 있다. 따라서 Fig. 8에 보인 것처럼 열처리 시간이 증가함에 따라 피크의 반가폭이 감소하는 것으로

보아 결정화 과정 뿐 아니라 결정화가 완료된 후에도 계속해서 결정립들이 성장함을 알 수 있다. 60분간 열처리한 박막의 경우 결정립의 크기가 약 20 nm로 계산되나, 실제크기는 이보다 다소 클 것으로 판단된다. 왜냐하면 완전한 단일파장의 X선은 불가능하기 때문에 결정립이 존재하지 않는 단결정일지라도 반가폭은 존재하게 되어 식 (4)를 적용할 때 이러한 X선 고유성질 때문에 발생하는 반가폭 증가량을 보정해 주어야 정확한 값을 얻을 수 있고 보정을 하지 않을 경우는 항상 결정립 크기만에 의한 반가폭보다 큰 값이 측정되기 때문이다.

본 실험에서의 결과를 기존의 연구 결과<sup>24)</sup>와 비교하여 보면 상대적으로 낮은 온도와 짧은 시간에서 결정화가 완료되었다. 이는 Adachi, Matsui 등이 열처리에 사용한 박막에는 이미 pyrochlore상이 존재하여 비정질상만이 존재하는 박막에 비해 상대적으로 작은 상변태 구동력을 가지고 있기 때문으로 판단된다.

### 3.3. PbO의 휘발여부

Fig. 9는 비정질 박막과 525°C에서 30분간 열처리한 박막의 RBS spectrum에서 Pb와 기판인 Pt에 의해 후방산란된 영역을 나타낸 것이다. 비정질 박막과 열처리한 박막에서 Pb에 의한 yield가 유사하다. 이러한 사실은 이 온도에서의 후 열처리 과정중 Pb 원자의 손실이 발생하지 않았다는 것을 시사한다.

C.K. Kwok<sup>15)</sup> 등의 보고에 의하면 RF sputtering법으로 PZT 박막을 비정질상으로 증착한 후 이를 열처리하여 perovskite상으로 결정화할 때 EPMA로 분석한 결과 550 °C 정도의 온도에서도 PbO의 손실은 일어날 수도 있다고

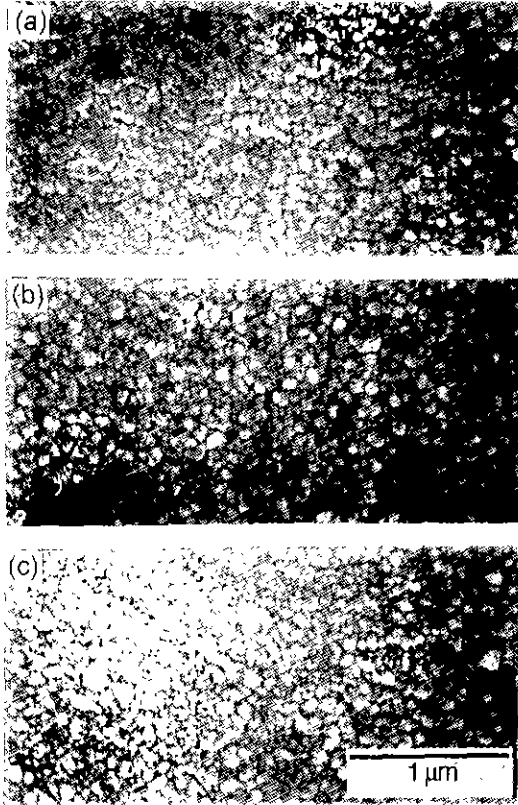


Fig. 10. SEM micrographs of annealed PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate (a) 475°C, 60 min, (b) 500°C, 30 min. (c) 525°C, 30 min.

보고하였는데, 이는 본 실험결과와 상반된다. 비정질상 박막을 열처리하여 perovskite상의 박막으로 만들 때 가장 중요하게 고려해야 할 사항의 하나는 열처리 중에 박막조성의 변화 여부이다. 만약 열처리중에 조성변화가 수반된다면 비정질상 박막의 조성을 적절히 조절하여 열처리해야 할 뿐만 아니라 그 변화 정도를 조절하는 것이 현실적으로 어려울 것이다. 본 실험에서 분위기의 특별한 조절없이 공기중에서 열처리하여 Pb 조성의 변화없는 perovskite상 박막을 얻을 수 있었다는 사실은 매우 고무적인 것이다.

### 3.4. 열처리 후의 미세구조

Fig. 10은 열처리 후 박막의 표면구조를 보여준다. 결정화가 끝난 후에도 Fig. 3(a)에서 보듯이 비정질상으로 증착된 박막의 표면미세구조와 매우 유사하다. 따라서 비정질상 박막의 개개의 입자내에서 핵생성과 성장의 결정화 과정이 진행된다는 것을 유추할 수 있다.

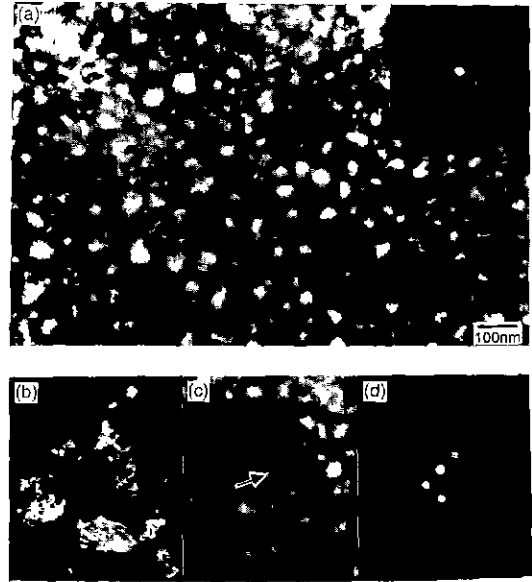


Fig. 11. TEM micrographs of annealed (550°C, 5 min) PbTiO<sub>3</sub> thin film on Pt substrate (a) bright field image (insert is SAD pattern) (b) dark field image showing crystal shape (c) bright field image, (d) microdiffraction pattern of the arrowed part of (c).

Fig. 11은 550°C에서 열처리한 박막의 미세구조이다. (a)는 전반적인 명시아상과 회절 패턴을 보여주며, (b)는 암시아상 기법으로 개개의 결정립의 모양을 보여준 것이다. 20~100 nm 정도 크기의 결정립들이 매우 불규칙한 모양을 이루고 있다. 이러한 크기는 XRD 패턴의 반가폭으로부터 계산된 입자크기와 잘 일치한다. (d)는 (c)의 명시아상의 화살표부분의 microdiffraction 패턴으로 perovskite 상이 잘 형성되었음을 보여준다.

각 결정립의 microdiffraction 패턴의 관찰중 90° ferroelectric domain boundary에 의한 선대칭의 회절 패턴은 관찰되지 않았다. 이는 결정립들의 크기가 90° domain boundary를 형성하기에는 아주 작기 때문에 판단된다<sup>16)</sup>.

## 4. 결 론

기판의 손상방지와 용이한 조성 조절을 목적으로 RF magnetron sputtering법으로 제작한 비정질 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 후열처리에 의한 결정화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 다결정 Pt 기판을 사용하여 기판온도를 변화시키며 PbTiO<sub>3</sub>를 증착하였을 때 250°C 와 350°C 에서는 비정질의, 450°C 와 550°C 에서는 pyrochlore상의, 650°C 에서는 perovskite상의 박막이 증착되었다.

(2) 300°C 에서 비정질상으로 증착된 박막은 475°C 의 온도에서 9분간의 후열처리를 통하여 perovskite상으로 결정화가 완료되었으며, 온도가 증가하면 결정화 완료 시간이 감소하였다.

(3) 475°C 에서 결정화의 속도론을 조사한 결과 Avrami 상수(n)는 약 4의 값을 나타내었고, 이는 결정화 과정이 일정한 핵생성 속도를 가지며, 3차원적인 등방성 결정 성장이 이루어졌음을 시사하여 준다.

(4) 525°C 에서 결정화된 박막을 RBS 분석한 결과 후열처리과정중 PbO의 휘발이 없는 것을 알 수 있었다.

(5) 50 nm 크기의 입자들로 이루어진 비정질박막의 표면현상은 결정화가 일어난 후에도 변화가 없었으며, 20~100 nm의 크기를 가진 결정립들은 90° domain boundary의 형성없이 무작위하게 배열되어 있었다.

(6) 결론적으로 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 비정질상 증착과 후열 처리를 통한 perovskite상으로의 결정화는 475°C 의 낮은 온도에서도 가능하였으며, 이는 다결정의 박막제조를 위해서는 기판의 보호, 조성의 조절의 측면에서 고온증착보다는 유리한 방법임을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업과학기술연구소와 재료계면공학 연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. S.-G. Yoon, H.-G. Kim, "Effect of Parameters on the Deposition Characteristics of Chemically Vapor Deposited PbTiO<sub>3</sub>," *Thin Solid Films*, **165**, 291-302 (1988)
2. M. de Keijser, G.J.M. Dormans, J.F.M. Cillessen, D.M. de Leeuw, H.W. Zandbergen, "Epitaxial PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Organometallic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(23), 2636-2638 (1991).
3. C. Chen, D.F. Ryder, W. A. Spurgin, "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1495-1498 (1989).
4. T. Imai, M. Okuyama, Y. Hamakawa, "PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Laser Ablation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2163-2166 (1991).
5. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **60**(1), 361-367 (1986).
6. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of Epitaxial ABO<sub>3</sub> Perovskite-type Oxide thin Films on a (100)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si Substrate," *J. Appl. Phys.*, **66**(12), 5826-5832 (1989).
7. H. Adachi, K. Wasa, "Basic Thin Film Process for Perovskite Ferroelectric Materials," *Mat. Res. Symp. Proc.*, **200**, 103-114 (1990).
8. Y. Matsui, M. Okuyama, N. Fujita, Y. Hamakawa, "Laser Annealing to Produce Ferroelectric-Phase-PbTiO<sub>3</sub> Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **52**(8), 5107-5111 (1981).
9. 김상섭, 백성기, "스퍼터링 증착에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조 및 물성평가," *센서기술학술대회 논문집*, **3**(1), 286-289 (1992).
10. S.S. Kum, S. Baik, "Thin Film Deposition of PbTiO<sub>3</sub> on Single Crystalline MgO by RF Magnetron Sputtering," in preparation.
11. C. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd ed., p.204, Pergamon Press Ltd., 1980.
12. J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, p.45, Pergamon Press Ltd., 1965.
13. R.H. Doremus, *Rates of Phase Transformation*, p.26, Academic Press, 1985.
14. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, p.253, Addison-Wesley, 1969.
15. C.K. Kwok, S.B. Desu, L. Kammerdiner, "Effect of Thermal Processing Conditions on Ferroelectric PZT Thin Films," *Mat. Res. Symp. Proc.*, **200**, 83-89 (1990).
16. B.G. Demczyk, A. G. Khachatryan, G. Thomas, "On a Minimum Grain Size for Domain Formation in Lanthanum-Modified Lead Titanate Ferroelectric Ceramics," *Scripta Metallurgica*, **21**, 967-969 (1987).