

저온 도포열분해에 의해 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 박막의 에피택시와 결정화도에 미치는 전열처리 시간의 영향

황규석 · 이형민 · 김병훈
전남대학교 공과대학 세라믹공학과
(1998년 4월 29일 접수)

Effect of Prefiring Time on Epitaxy and Crystallinity of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin Films in Low Temperature Pyrolysis

Kyu-Seog Hwang, Hyung-Min Lee and Byung-Hoon Kim
Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University
(Received April 29, 1998)

요 약

Metal naphthenates를 출발물질로 사용하고 도포 열분해법을 이용하여 MgO(100) 단결정 기판 위에 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) (Zr:Ti=52:48) 박막을 제조하였다. 스핀 코팅 기술을 이용하여 박막을 제조하였고, 코팅된 막은 200°C로 공기 중에서 전열처리하였으며, 이때 유지시간은 각각 0.5, 1, 2, 3과 24시간이었으며 750°C로 30분간 최종 열처리하였다. 전열처리 시간이 1, 2 및 3시간인 경우 a - c -축으로 배향된 에피택살한 막을 얻을 수 있었으나, 24시간 동안 전열처리한 박막은 배향성이 없어졌고, 극점도 분석의 결과 기판과의 에피택살한 관계가 사라졌다.

ABSTRACT

$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) (Zr:Ti=52:48) thin films were prepared on MgO(100) substrates by dipping-pyrolysis process using metal naphthenates as starting materials. Thin films were fabricated by spin coating technique and the precursor films were prefired at 200°C in air for 0.5, 1, 2, 3 and 24 h, followed by final heat treatment at 750°C for 30 min. Film prefired for 24 h lost orientational properties, and pole figure analysis showed the lost of the epitaxial relationship between the film and substrate, while highly a - c -axis oriented thin films were obtained for the samples prefired for 1, 2 and 3 h.

Key words : $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films, MgO(100), Dipping-pyrolysis process, Metal naphthenates

1. 서 론

$PbTiO_3$,¹⁾ PZT²⁾와 $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$,³⁾와 같이 납을 주성분으로 하는 페로브스카이트형 강유전 박막을 microwave acoustic device, infrared imager, integrated optic circuits나 optical display 등에 이용하기 위하여 많은 연구가 진행되어져 왔다. 이러한 응용에 있어서 박막의 밀도, 표면의 smoothness, 미세구조 특히 에피택시의 조절이 매우 중요한 인자로 작용한다.

근래에 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition),⁴⁻⁶⁾ rf-스피터링,^{7,8)} 졸-겔법^{9,10)}과 PLD(pulsed laser deposition)¹¹⁾법을 이용하여 $SrTiO_3$,¹²⁾ MgO ,¹³⁾ $SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN)¹³⁾ 및 sapphire¹⁴⁾ 기판 위에 에피택살 PZT 박막을 제조하려는 연구가 진행되고 있다. 이들 기

판 중에서 입방정 MgO는 굴절율이 1.7(at 0.6 μm) 정도로 정방정 PZT($n=2.5$ at 0.28 μm)보다 낮아서 waveguide로서 매우 적합하다. MgO는 격자 상수가 $a_0=0.4213$ nm(ICDD File 45-0946)이지만 정방정 PZT는 MPB 조성(morphotropic phase boundary)에서 격자상수가 각각 $a_0=0.4036$ nm, $c_0=0.4146$ nm(ICDD File 33-0784)인 페로브스카이트 구조를 갖고 있어서, 정방정 PZT와 입방정 MgO는 a 축에서는 4.2% 그리고 c 축 방향으로는 1.6%의 lattice mismatch를 나타낸다.

졸-겔법이나 도포 열분해법과 같이 용액을 이용한 화학적인 방법은 박막의 제조 단가가 낮고, 화학적 조성의 조절이 쉬우며, 넓고 복잡한 면등에 코팅이 가능한 장점이 있어서 매우 전망이 밝은 박막 제조법이다. 졸-겔법에 주로 사용되는 금속 알콕사이드에 비하여, 본 연구에

서 출발물질로 사용한 metal naphthenate는 경제성이 있으며 공기 중에서 다루기 쉬운 잇점이 있다. 그러나 이 같은 장점에도 불구하고 화학적인 방법을 이용한 에피탁살 PZT 박막의 제조에 관한 연구는 매우 적으며,^{9,10)} 도포 열분해법을 이용한 에피탁살 PZT 박막의 제조에 관한 보고 또한 매우 드물다.¹⁵⁾

도포 열분해법은 다음 두 가지의 열처리 경로를 따른다. 첫째, 200-500°C의 온도에서의 전열처리 과정이며 이때 금속 무기염(예: metal naphthenates)이 금속 산화물로 바뀐다. 둘째, 500-1000°C 온도의 최종 열처리 과정으로써, 금속 산화물간의 고상 반응이 일어난다.

PZT박막의 1차 연구에¹⁵⁾ 따르면 전열처리 온도가 200°C인 경우, 전열처리된 박막에 남아있는 잔존 유기물에 의해 최종 열처리된 박막의 특성이 변화함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 1차 연구를 통하여 MgO(100) 기판 위에 제조된 에피탁살 PZT 박막 중에서 박막의 표면이 가장 매끄러웠던 200°C로 저온 전열처리된 박막을 선택하고 전열처리 시간을 변화하여 이에 따른 에피탁살과 결정화도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

코팅 용액은 Pb-, Zr-과 Ti-naphthenates(Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd. and Soekawa Rika Co., Ltd.)를 혼합하여 만들었으며, 매끄러운 코팅막을 얻기 위하여 용액의 농도(concentration: 35.2 mg metal/ml coating solution)를 톨루엔으로 조절하였다. 일반적으로 metal naphthenate는 공기 중에서 매우 안정하며, 용액의 제조 과정 중에 다른 화학적인 반응은 일어나지 않는다. 코팅 용액의 화학조성은 MPB 영역(Pb:Zr:Ti=1:0.52:0.48)으로 고정하였으며, 최종 열처리시 Pb의 휘발을 보정해 주기 위하여 5 mol%의 Pb를 더 첨가하였다. MgO(100) 단결정을 기판으로 사용하였으며, MAO2 증성용액(Merck Co., Ltd.), H₂O₂ 및 톨루엔용액을 이용하여 세척하였다.

세척된 MgO 기판 위에 코팅용액을 떨어뜨려 4000 rpm으로 10초간 기판을 회전하여 코팅막을 제조하였고, 제조된 막은 건조기를 이용하여 공기 중에서 110°C로 30분 동안 건조하였다. 저온에서의 유지시간이 최종 열처리된 박막의 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 박막의 전열처리온도는 200°C로 고정하였고 공기 중에서 유지시간을 각각 0.5, 1, 2, 3, 24시간으로 변화하였다. 박막의 두께를 조절하기 위하여 코팅, 건조 및 전열처리를 다섯 번 반복하였고, 최종 열처리는 미리 750°C로 예열된 관상 전기로에 시편을 집어 넣어 공기 중에서 30분간 유지한 후 급랭시켰다. 이때 thermocouple의 끝

부분에 백금 holder를 매달아서 시료의 정확한 온도를 측정하였다.

제조된 박막은 주사형 전자현미경(SEM; JEOL, JSM-5400)을 이용하여 시편의 파단면을 관찰하였고, 두께가 약 0.6 μm 정도임을 알 수 있었다. 박막의 결정화도와 에피탁살을 X-ray diffraction(XRD) θ -2 θ 스캔과 X-ray 극점도 분석(β scanning) (MAC Science, MXP^{3A})을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1에 MgO(100) 기판 위에 코팅하여 750°C로 열처리한 PZT 박막의 전열처리(200°C) 유지시간 변화에 따른 XRD θ -2 θ 스펙트라 변화를 나타냈다. Fig. 1에 잘 나타난 것처럼 모든 전열처리 조건에 있어서 pyrochlore 상은 발견되지 않았고, 24시간 동안 전열처리한 박막을 제외하고는 (001)/(h00)로 배향된 페로브스카이트 PZT 상만이 존재하였다. 24시간 동안 전열처리한 박막은 다결정질적인 특징을 나타냈으며, 0.5시간 동안 전열처리한 경우에는 박막의 피크 강도가 매우 작았다. 0.5시간 동안 전열처리한 박막의 파단면을 전자 현미경으로 분석한 결과 약 0.2-0.3 μm 정도로 다른 박막의 평균 두께(0.6 μm)보다 훨씬 작았다. 따라서 200°C로 0.5시간 전열처리시에는 전열처리된 박막이 반복 코팅시 코팅 용액에 의해 다시 용해되어 박막의 두께가 얇아지고 따라서 박막의 피크 강도 및 결정화도에 영향을 준 것으로 생각된다. 한편 24시간 전열처리한 경우에는 박

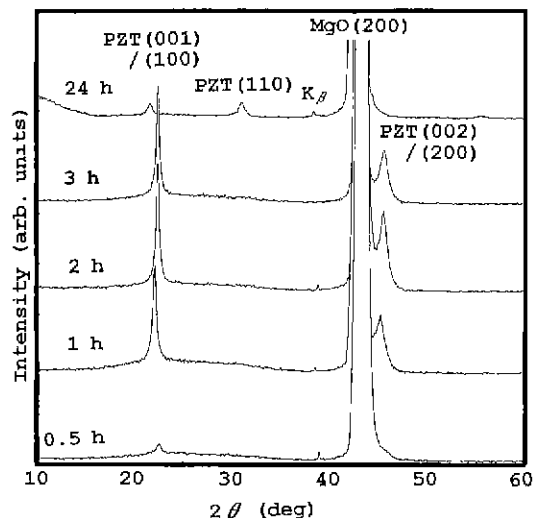


Fig. 1. XRD θ -2 θ scans of PZT thin films prefired at 200°C with various holding times in air, followed final heat-treated at 750°C.

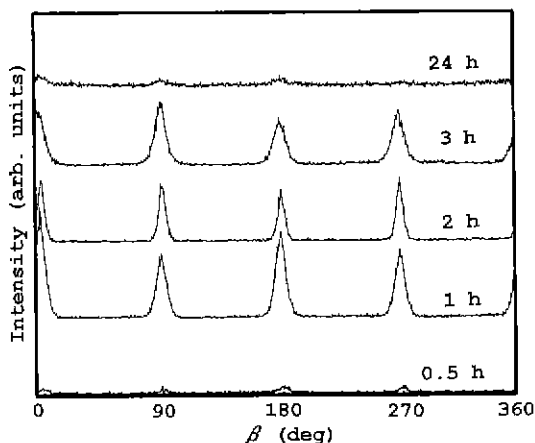


Fig. 2. Line profiles of β scans of PZT(110)/(101) reflection for films prepared at 200°C with various holding times in air, followed final heat-treated at 750°C.

막내의 유기물이 공기중의 산소와 부분 반응하여 불규칙적인 nucleation과 heterogeneous한 결정 성장을 일으켜서 박막의 배향성에 영향을 준 것으로 생각된다.

박막의 면내 배향성을 조사하기 위하여 XRD 극점도 분석을 행하였다. Fig. 2에 PZT(110)/(101) 반사면의 β 스캔의 line profiles를 나타냈다. 위의 XRD θ -2 θ 스펙트럼과 결과와 마찬가지로 고배향된 박막의 경우에는 4개의 뚜렷한 피크가 90°마다 얻어졌지만, 0.5시간 전열처리된 박막은 θ -2 θ 스캔에서와 마찬가지로 얻어진 피크의 강도가 매우 작았고, 24시간 전열처리된 박막은 뚜렷한 피크는 얻을 수 없었다. Fig. 3에 PZT(110)/(101) 극점도를 나타냈다. 박막과 기판과의 피크의 분리도 및 강도를 고려하여 PZT(110) 반사면을 선택하였으며, 이때 2 θ 는 31.61°[PZT(110) 반사면]로 고정하였다. 박막은 고니어미터에 부착하여 α 값을 30°에서 60°로 변화시키면서 β 값을 0°에서 360°로 회전하여 측정하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼 1, 2, 3시간 동안 전열처리한 박막은 뚜렷한 4개의 spot이 나타났으며, 이때 β 각은 MgO(111) 반사면과 45°로 mis-oriented되어 있었다. 이것은 이 박막이 기판의 표면에 수직하게 c 축 또는 a 축 방향으로 에피택셜한 성장을 하고 있음을 의미한다. 0.5시간 전열처리한 박막은 약간 흐린 4개의 spot이 나타났으나 확실한 에피택셜한 성장은 보이지 않았고, 24시간 전열처리한 박막은 뚜렷한 링의 형태로서 전형적인 다결정질적인 특성을 보였다. 한편 박막의 β 방향으로의 FWHM(full widths at half maximum) 값은 전열처리 시간이 2시간까지는 줄어드는 경향을 보였으나 3시간에서는 오히려 8.9°로 증가하였고, 피크의 spot도 약간 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 박막의 결정화도와 에피

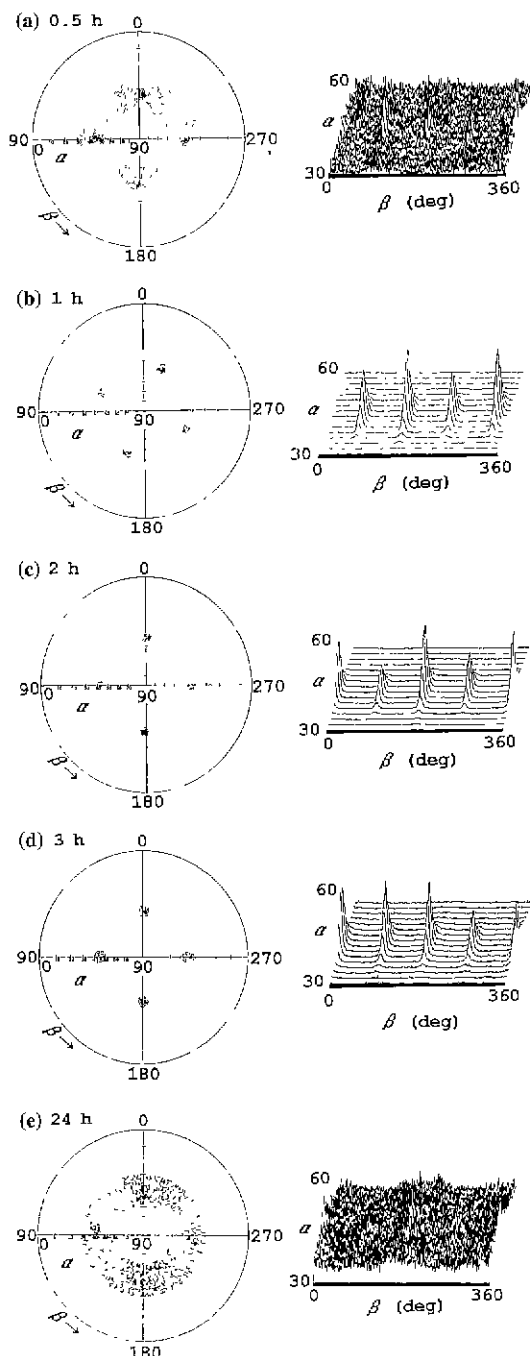


Fig. 3. Pole figures of PZT(110)/(101) reflection for films prepared at 200°C with various holding times in air, followed final heat-treated at

택시를 동시에 향상시키는 전열처리 시간은 약 2시간 정도였고, 3시간의 전열처리시에는 박막의 결정화도는 비슷하게 유지되었으나, 에피택시는 감소하였다.

이상의 X-ray 분석 결과를 종합해 볼 때, 박막의 결정 화도와 에피택시에 미치는 전열처리 유지 시간과의 상관 관계를 확인할 수 있었다.

MgO(200) 피크를 내부 보정인자로 사용하여 제조된 박막의 격자상수 값 (d_{\perp})을 계산한 결과 0.5, 1, 2, 3시간 전열처리된 박막의 격자상수 값은 각각 0.4021 nm, 0.4033 nm, 0.4031 nm와 0.4058 nm로써 MPB 조성의 정방정 PZT 분말의 격자상수 값과 비교해 볼 때, c_0 값보다는 a_0 값에 더 근접해 있었다. 이는 기관으로 사용된 MgO의 격자상수($a=0.4213$ nm) 값과 PZT의 c_0 값이 a_0 값보다 더 lattice mismatch가 적기 때문에 제조된 박막의 d_{\perp} 값이 PZT의 a_0 값에 가까웠으며, 본 연구에서 제조된 에피택살 막은 ($h00$)로 배향된 것으로 생각된다. 한편, 다결정질적인 특성을 보인 24시간 전열처리된 막은 d_{\perp} 값이 0.4085 nm로써 정방정 PZT 분말의 a_0 와 c_0 값의 중간에 위치하였다. 앞의 극점도 분석에서도 잘 나타난 바와 같이 이 박막은 에피택살한 성장을 보이지 않았으며, 따라서 장시간 전열처리된 다결정질 막의 d_{\perp} 값은 기관인 MgO의 영향을 받지 않은 것으로 생각된다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때, 저온에서 1-2시간 열처리하는 박막내 유기물이 공기중의 산소와 부분반응하는 것을 막아서 불규칙한 nucleation과 heterogeneous 한 결정 성장이 일어나지 않음으로서 박막의 에피택시가 좋은 것으로 생각된다.

박막의 저온 전열처리중의 유기물과 공기중의 산소와의 반응관계를 더욱 명확히 규명하기 위하여, 저온 전열처리의 분위기의 조절에 (산화 \leftrightarrow 환원) 따른 최종 열처리 박막의 특성 변화에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

도포 열분해법을 이용하여 Pb-, Zr-과 Ti-naphthenates를 이용하여 MgO(100) 기관 위에 PZT박막을 제조하였다. XRD 분석 결과 1, 2 및 3시간 전열처리되고 750°C로 최종 열처리된 박막은 기관과 에피택살한 관계를 나타냈으며, 격자상수를 계산한 결과 ($h00$)의 배향성을 나타냈다. 2시간 전열처리한 박막의 경우, 가장 결정 화도와 기관과의 에피택시가 높았으나, 전열처리 시간이 3시간으로 길어짐에 따라 결정 화도와 에피택시가 감소하였고, 24시간 전열처리한 경우에 기관과의 에피택살한 관계는 완전히 사라졌고, 박막의 배향성도 없어졌다.

REFERENCES

1. C. D. Theis and D. G. Schlom, "Epitaxy of PbTiO₃ on (100) SrTiO₃ and Vicinal (100) SrTiO₃ by Pulsed Laser Deposition," pp. 171-176 in *Treatise on Epitaxial Oxide Thin Films Vol 401, Epitaxial Oxide Thin Films II*, Ed. by J. S. Speck, D. K. Fork, R. M. Wolf and T. Shiosaki, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996.
2. S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Araki, M. Saitoh and S. Ogasahara, "Synthesis of Highly Oriented Lead Zirconate-Lead Titanate Film Using Metallo-Organics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2785-2789 (1992).
3. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, "Ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)₂ Epitaxial Thin Films on Sapphire Grown by rf-Planar Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **60**(2), 736-741 (1986).
4. M. Shimizu and T. Shiosaki, "Growth and Characterization of Pb-Based Ferroelectric Oxide Thin Films by MOCVD," pp. 129-138 in *Treatise on Epitaxial Oxide Thin Films Vol. 401, Epitaxial Oxide Thin Films II*, Ed. by J. S. Speck, D. K. Fork, R. M. Wolf and T. Shiosaki, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996.
5. 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), 393-402 (1996).
6. C. M. Foster, G. R. Bai, Z. Li, R. Jammy, L. A. Wills and R. Hiskes, "Properties Variation with Composition of Single Crystal Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ Thin Films Prepared by MOCVD," pp. 139-149 in *Treatise on Epitaxial Oxide Thin Films Vol 401, Epitaxial Oxide Thin Films II*, Ed. by J. S. Speck, D. K. Fork, R. M. Wolf and T. Shiosaki, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996.
7. R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ Thin Films and Their Crystallographic Pyroelectric and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989).
8. B. A. Tuttle, J. A. Voigt, D. C. Goodnow, D. L. Lamppa, T. J. Headly, M. O. Eatough, G. Zender, R. D. Nasby and S. M. Rodgers., "Highly Oriented, Chemically Prepared Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1537-1544 (1993)
9. K. Nashimoto, D. K. Fork and G. B. Anderson, "Solid Phase Epitaxial Growth of Sol-Gel Derived Pb (Zr,Ti)O₃ Thin Films on SrTiO₃ and MgO," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(7), 822-824 (1995).
10. K. Nashimoto and S. Nakamura, "Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived Epitaxial and Oriented Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5147-5150 (1994).
11. S. H. Ling, Y. S. Tang, W. S. Au and H. K. Wong, "Epitaxial Growth of Pb(Zr,Ti)O₃ Films on MgAl₂O₄ by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(15), 1757-1759 (1993).

12. V. E. Wood, J. R. Busch, S. D. Ramamurthi and S. L. Swartz, "Guided-Wave Optical Properties of Sol-Gel Ferroelectric Films," *J. Appl. Phys.*, **71**(9), 4557-4566 (1992)
13. R. R. Neurgaonkar, I. S. Santha, J. R. Oliver, J. G. Nelson, J. T. Cheung, P. E. D. Morgan and K. R. Udayakumar, "Grain Oriented Ferroelectric PZT Thin Films on Lattice-Matched Substrates," *Mater. Res. Bull.*, **28**, 719-727 (1993).
14. W. Braun, 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).
15. K. S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Mizuta and T. Kumagai, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on MgO(100) Substrates by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**(11), 952-956 (1997).