

Effects of post-annealing and seeding layers on electrical properties of PLT thin films by MOCVD using ultrasonic spraying

Jin-Hong Lee, Ki-Hyun Kim and Byung-Ok Park[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Teagu 702-701, Korea

(Received August 23, 2002)

(Accepted September 16, 2002)

Abstract $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) thin films were prepared on ITO-coated glass substrates by metal organic chemical vapor deposition using ultrasonic spraying. Effects of the post-annealing and the seeding layer on crystallization, microstructures and electrical properties of thin films were investigated. Dielectric constants of films increased due to the modification of crystallization and the changing of a surface morphology by applying the post-annealing. In addition, as the application of PT seed- ing layer offered nucleation sites to PLT thin films, electrical properties of films were enhanced by the increase of crystallinity and grain size. The dielectric constant of the films post-heated for 60 min and with a seeding layer was 213 at 1 kHz.

Key words PLT thin films, MOCVD using ultrasonic spraying, Post-annealing, Seeding layer

후열처리 및 seeding 층이 초음파분무 MOCVD법에 의한 PLT 박막 제조 시 전기적 특성에 미치는 영향

이진홍, 김기현, 박병옥[†]

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2002년 8월 23일 접수)

(2002년 9월 16일 심사완료)

요 약 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) 박막을 초음파분무 MOCVD법으로 ITO-coated glass 기판 위에 제조하였다. PLT 박막 제조 시 후열처리 및 seeding layer가 결정화 및 미세구조, 전기적 특성에 대한 영향을 알아보았다. 후열처리에 의하여 박막의 결정성은 향상되었고 미세구조에도 영향을 주었으며, 전기적 특성은 이들 특성의 변화에 의해서 향상되었다. 그리고 seeding layer에 의한 핵 생성자리 제공에 의하여 결정성의 향상과 grain 크기의 증가에 의하여 박막의 전기적 특성 또한 향상되었다. Seeding layer를 가지고 60분 동안 후열처리를 한 박막이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었으며 이 박막의 1 kHz에서 유전 상수는 213을 나타내었다.

1. 서 론

페로브스카이트 구조를 갖는 산화물들은 특정온도 이하에서 자발분극이 발생하고 이 자발분극의 방향이 외부 전기장에 의해 바뀔 수 있는 재료를 말한다. 이들 재료들은 강유전체라고 하며 강유전성 이외에도 초전성, 압전성, 광전성의 성질을 가진다. 산화물 강유전체 박막에는 PbTiO_3 , $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 , BaSrTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 등이 있다. 이들 물질을 박막화 하면 capacitor, nonvolatile memory,

IR sensor, waveguide device, EL소자의 절연층 그리고 초전 박막을 위한 buffer layer의 소자등에 응용이 가능하다. 강유전체 박막의 제조 방법으로는 sol-gel[1], sputtering[2], pulsed laser[3], MOCVD[4], MOD[5] 방법 등이 있다. 이 중 MOCVD법은 step coverage가 뛰어나며 대량 생산이 가능하기 때문에 강유전성 박막의 제조에 유리할 것으로 생각된다. Pb계 강유전성 박막의 응용에 있어서 높은 결정화 온도로 인하여 일반 제조 공정에 적용하기가 어려우므로 제조공정에 있어서 용액 제조 시 초음파에너지의 적용[6-8], seeding layer의 사용[9] 등으로 결정화 온도를 낮추기 위한 노력들이 이루어지고 있다.

본 실험에서는 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) 박막을 초음파분무 MOCVD법으로 ITO-coated glass 기판 위에 제조하였다. PLT 박막 제조 시 후열처리에 대한 영향을 알아보기

[†]Corresponding author

Tel: +82-53-950-5634

Fax: +82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

위해서 in-situ 상태로 추가 시간동안 후열처리하였다. 또한 PLT 박막제조 시 seeding layer로 PbTiO_3 박막을 사용하여 결정화 및 미세구조, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$ 용액의 제조 시, Pb의 출발물질로는 Pb acetate trihydrate $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 를 사용하였고 La의 원료로는 lanthanum acetate hydrate $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 를 이용하였으며 Ti의 원료로는 titanium iso-propoxide $[\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2)]$ 를 사용하였다. 그리고 용매로는 끓는점이 높아 수분제거가 용이한 2-methoxyethanol $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ ($T_b = 125^\circ\text{C}$)과 수분에 대하여 금속 알콕사이드를 안정한 화합물로 만들어 주는 acetylacetone을 사용하였다. Titanium iso-propoxide는 수분에 민감하기 때문에 질소 분위기의 glove box 내에서 acetylacetone과 1:2의 몰비로 반응하여 diisopropoxy-titanium-bis-acetylacetonate의 Ti-precursor로 제조되었고, Pb acetate trihydrate와 lanthanum acetate hydrate는 용매인 2-methoxyethanol에 용해되어 acetate기를 alkoxide기로 치환하여 (Pb,La)-precursor로 제조하였다. 이때 고온 열처리 시 Pb 휘발을 고려하여 Pb를 5 wt% 정도 과량 첨가하였다. 이렇게 제조된 (Pb,La)-precursor와 Ti-precursor를 혼합한 후 교반하여 0.2 M 농도의 출발용액을 만들었다. 그리고 seeding layer로 사용되는 PbTiO_3 용액은 출발물질로 Pb acetate trihydrate와 titanium isopropoxide를 사용하고 용매로 2-methoxyethanol과 acetylacetone을 사용하였다. PLT 출발용액 제조 시와 같은 방법으로 0.2 M 농도의 PT 출발용액을 제조하였다.

초음파분무 CVD의 장치는 앞서 발표된 논문의 장치와 같다[10]. 기관으로는 ITO-coated glass를 사용하였다. 제조된 용액을 초음파장치에 의하여 미세한 액적으로 분무시켜 기관까지 N_2 가스로 운반시켰으며 반응가스로 O_2 를 사용하였다. 운반가스(N_2)와 반응가스(O_2)의 유량은 2000 sccm과 1000 sccm으로 고정시켰다. 증착 시간은 30 min, 증착 온도를 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 로 하였다. 후열처리에 따른 영향을 알아보기 위해서 증착 후 로에서 추가로 열처리하였다. Seeding layer는 먼저 발표된 논문의 방법으로 약 100 nm 두께의 PbTiO_3 박막을 제조하였다[10].

제조된 PLT 박막의 결정화 거동 및 배향성을 알아보기 위해 XRD(Macscience, M03-XHF)를 사용하였으며 박막의 표면 미세구조 변화 및 단면은 SEM(JEOL, JSM-5400)으로 관찰하였다. 박막의 전기적 특성 평가를 위해 evaporation법으로 aluminum(dot size = 1.2 mm Φ)을 박막 위에 증착하여 상부전극으로 사용하였으며, HP4194A를 사용하여 유전율을 측정하였고 RT66A 장비를 이용하여

P-E hysteresis 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 온도를 $350\sim 550^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 증착시킨 PLT 박막의 XRD pattern(a)과 500°C 에서 증착된 박막의 후열처리 시간에 따른 XRD pattern(b)을 Fig. 1에 나타내었다. 350°C 에서는 perovskite peak은 관찰되지 않았고 하부전극으로 사용된 ITO peaks만 관찰되었으며, 400°C 에서는 (111)와 (200) peaks 그리고 450°C 에서는 (100)와 (111), (200) peaks가 관찰되었다. 증착 온도가 증가함에 따라 이들 peaks의 강도가 증가하여 500°C 에서 최대의 peak 강도가 나타내었다. 550°C 에서는 perovskite peaks와 ITO peaks 외에 PbO peaks 또한 관찰된다.

500°C 에서 in-situ로 as-deposit 시편과 후열처리 시간을 30분, 60분, 90분, 120분으로 유지시켰을 때, as-deposit 시편에 비해 증착 후 로내에서 30분 동안 후열처리한 박막의 peak 강도가 상대적으로 커졌으며 후열처리 시간이 30분 이상 증가할수록 peak 강도는 약해짐을 관찰할 수 있었다. 이는 후열처리 시간이 길어질수록 Pb의 휘발이 증가하여 perovskite의 결정화 정도가 감소하기 때문으로 여겨진다.

Fig. 2는 기관의 증착 온도에 따른 표면의 미세구조 변

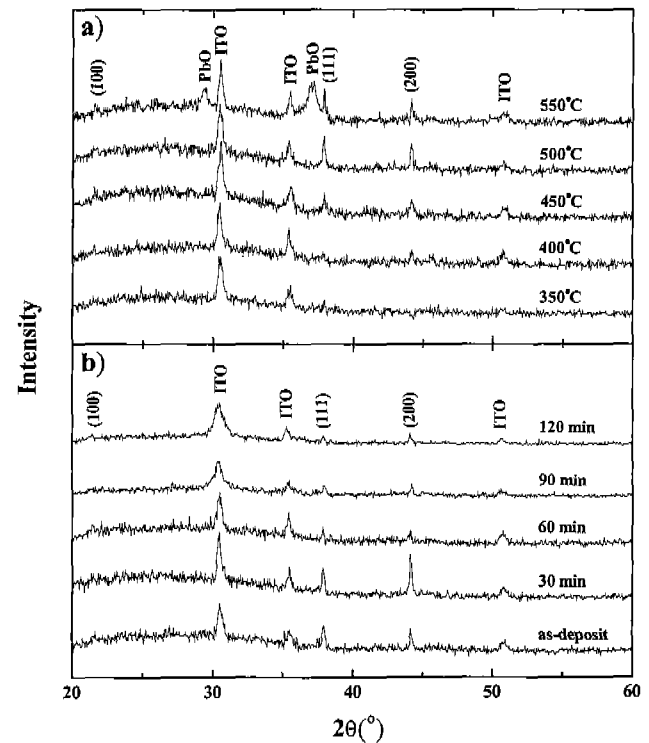


Fig. 1. XRD pattern of the PLT films (a) deposited at various temperatures for 30 min and (b) deposited at 500°C and then annealed at 500°C for different time.

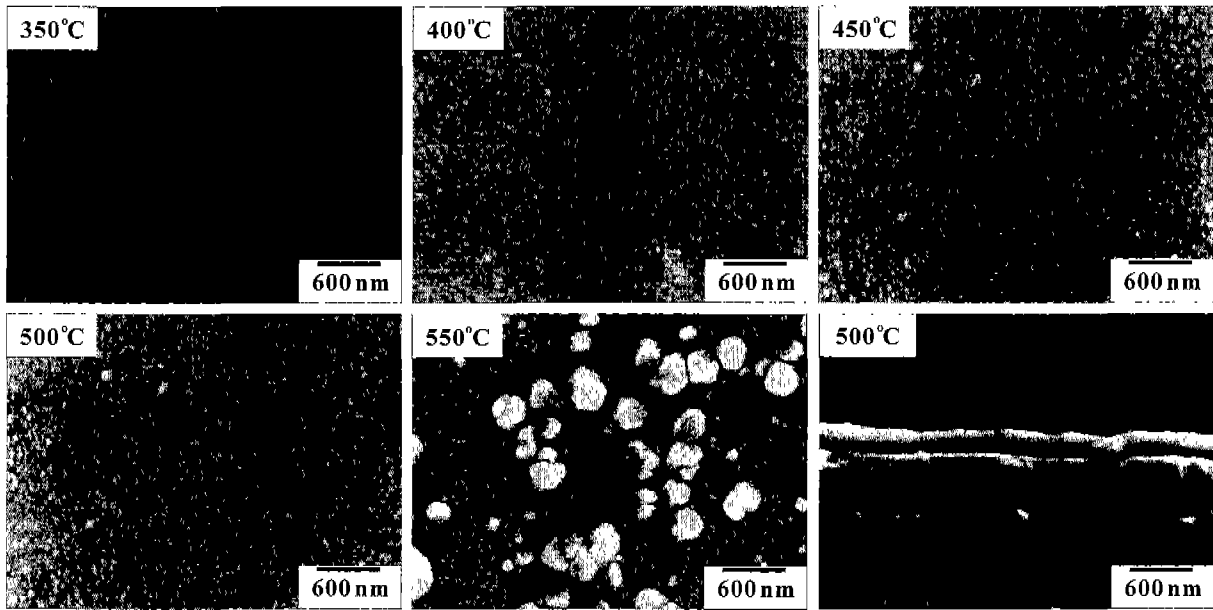


Fig. 2. SEM images of the surface and cross section of the PLT films as function of deposition temperature.

화 및 단면을 관찰한 SEM 결과이다. 증착 온도가 350°C 일 때는 XRD 결과에서 perovskite 상들이 나타나지 않았듯이 박막의 표면은 비정질상으로 관찰되었으나 400°C에서는 결정립이 생성되기 시작하여 온도가 증가할수록 결정립의 성장을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 XRD의 결과에서도 perovskite peaks를 확인할 수 있었다. 그러나 증착 온도가 550°C인 박막의 미세구조에서는 표면 위에 바위모양의 입자들이 관찰되었다. 이들은 액상이 기관까지 운반되기 전에 homogeneous한 기상 핵 생성반응에 의해서 생성된 입자들이 기관에 올라간 것으로 여겨지며 XRD 결과에서 PbO peaks에 해당되는 것으로 생각된다. 그리고 제조된 박막의 두께는 약 230 nm로 관찰되었다.

Fig. 3은 약 100 nm의 두께인 seeding layer 위에 증착된 PLT 박막의 증착 온도에 따른 XRD pattern 결과 (a)와 이들 박막을 후열처리 시간에 따라 나타낸 XRD pattern 결과 (b)이다. 증착 온도가 350°C인 박막은 seeding layer가 없었던 경우와는 다르게 (110) peak이 나타났으며 400°C에서는 (100)과 (111), (200) peaks도 관찰되어진다. 500°C까지 온도가 올라갈수록 peak들의 강도는 증가하여 (200) peak의 강도가 가장 강하게 나타났다. 증착 온도가 550°C인 경우는 고온에 의해 기관에 증착되기전 액상들간의 homogeneous한 반응과 Pb의 휘발에 의하여 perovskite 결정화 정도가 감소하여 (111)과 (200) peak들의 강도가 오히려 줄어든 것으로 생각되어진다.

500°C에서 in-situ로 후열처리 시간에 따른 XRD pattern 결과에서 60분까지 후열처리 시간을 길게 할수록 perovskite peak들의 강도는 증가하였으나 그 이후의 시간

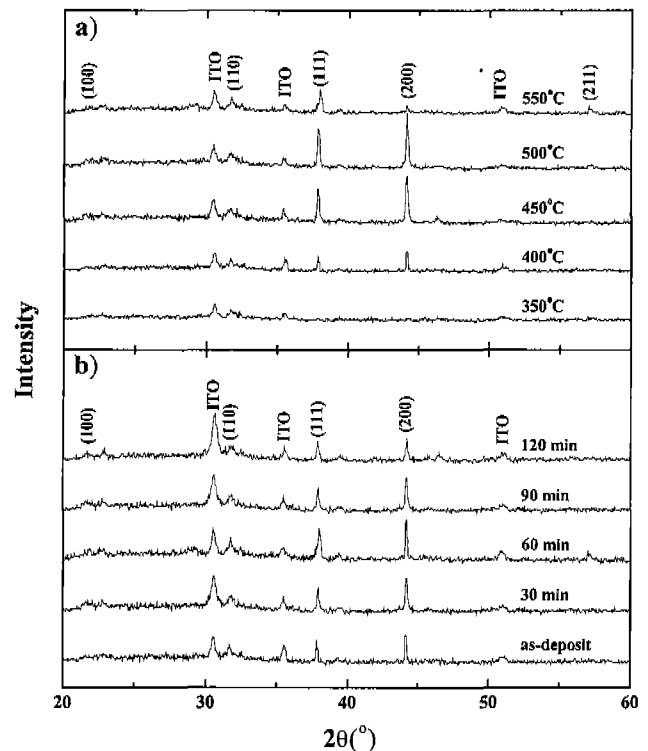


Fig. 3. XRD pattern of the PLT films with seeding layer (a) deposited at various temperatures for 30 min and (b) deposited at 500°C and then heated at 500°C for different time.

으로는 Fig. 1에서 관찰한 것과 같이 오히려 감소하였다.

Fig. 4는 seeding layer를 가진 PLT 박막의 미세구조 SEM 사진들이다. Seeding layer가 없는 경우와 다르게 350°C에서부터 결정화에 의한 결정립들이 보이며 500°C

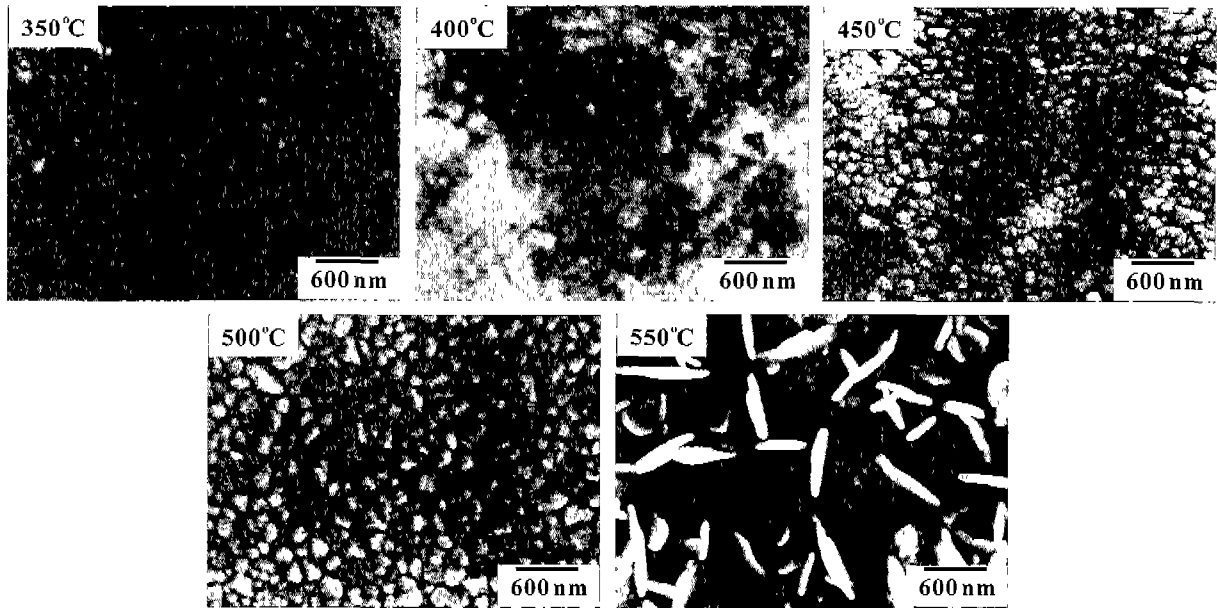


Fig. 4. SEM images of the surface morphology of the PLT films with seeding layer as function of deposition temperature.

까지 증착 온도의 증가와 함께 grain들의 성장을 볼 수 있었다. 이 때의 grain 크기는 약 150 nm이었다. 이와 같이 seeding layer가 없는 경우와 다르게 큰 grain들이 나타난 이유는 seeding layer로 사용된 PbTiO_3 의 결정화로 핵 생성 자리를 제공함으로써 PLT 박막이 결정화되는 activation energy를 낮추었기 때문에 grain 성장이 나타난 것으로 생각되어진다. 550°C의 경우는 Fig. 2에서 관

찰한 결과와 같이 homogeneous한 기상 핵 생성 반응에 의한 입자들이 보이나 이들은 XRD 분석으로는 확인되지 않았으며 막대 모양의 형태를 나타내었다.

Fig. 5는 seeding layer를 도입하지 않은 박막(a)와 도입한 박막(b)를 후열처리 시간에 대하여 비교한 SEM 결과이다. Seeding layer를 도입하지 않은 박막의 경우, 후열처리에 의하여 표면이 일정하지 않고 치밀하지 않은

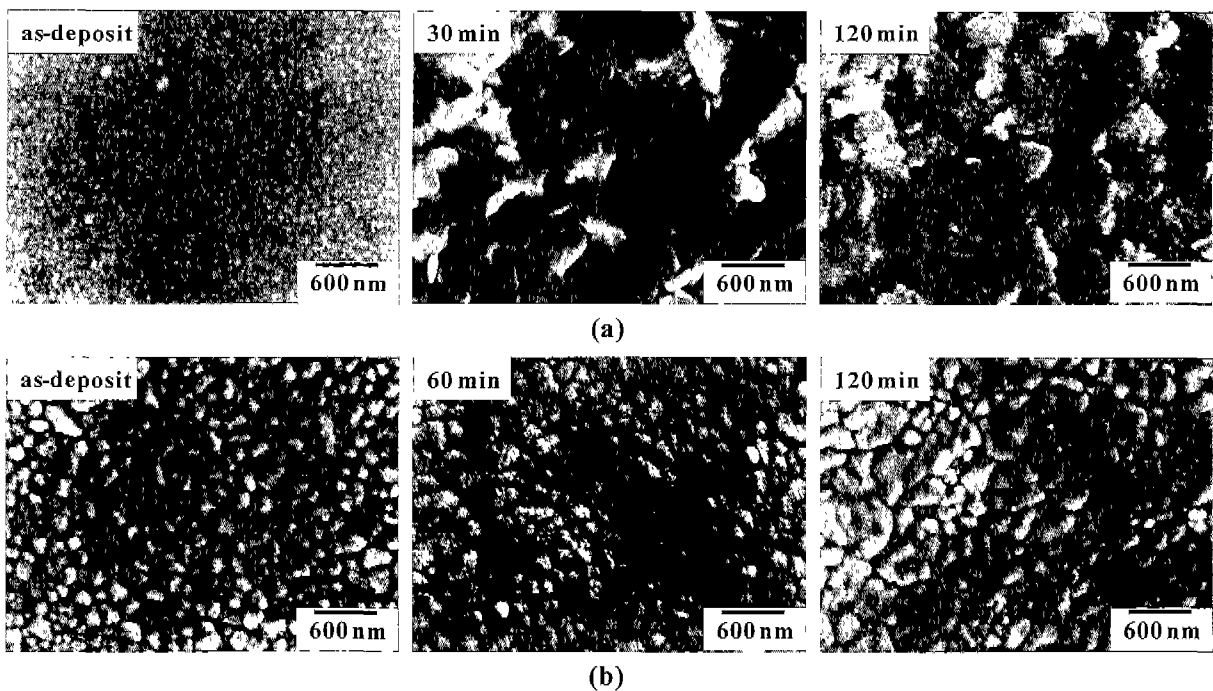


Fig. 5. SEM images of the PLT films (a) without seeding layer and (b) with seeding layer as function of the post-annealing time.

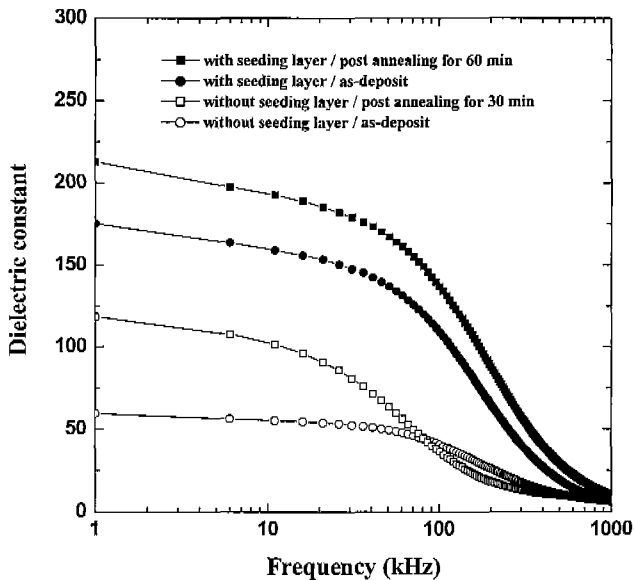


Fig. 6. Dependencies of the relative dielectric constant of the PLT films upon measurement frequency.

형태로 변화하여 평활도가 떨어졌다. 그러나, seeding layer를 도입한 경우, seeding layer의 핵 생성 사이트의 제공에 의하여 PLT 박막의 결정화 activation energy가 감소되므로 as-deposit한 박막의 grain들이 성장되었음을 볼 수 있었다. 후열처리 시간이 60분일 때는 grain의 크기가 다소 증가하였고 치밀한 박막의 구조를 보이지만, 120분일 경우에는 비정상 grain 성장에 의해서 크기가 다른 입자들이 관찰되었다. 그리고 seeding layer가 없는 박막에 비하여 평활도가 우수하였다.

Fig. 6은 seeding layer를 도입하지 않은 PLT 박막과 도입한 PLT 박막을 as-deposit한 것과 증착 후 30 또는 60분간 로내에서 후열처리한 것을 상온에서 1 kHz~1 MHz 까지 주파수 변화에 따른 유전율 변화를 측정 한 값이다. Seeding layer가 없는 경우는 30분, seeding layer가 있는 경우는 60분 후열처리 하였을 때, 각각의 박막에서 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. Seeding layer를 도입하지 않은 경우, 주파수가 1 kHz에서 as-deposit한 박막은 약 60, 30분 동안 후열처리한 박막은 약 119의 유전상수 값을 나타내었다. 그리고 seeding layer를 도입한 경우는 as-deposit한 박막의 유전상수는 약 175, 60분 동안 후열처리한 경우 약 213 값을 나타내었다. XRD pattern을 비교해 볼 때, seeding layer 없이 30분 동안 후열처리한 경우는 $2\theta = 20\sim 35^\circ$ 영역에서 넓고 완만한 곡선을 나타내는데 이것은 다소 비정질상이 혼재해 있음을 의미하며, seeding layer가 존재하는 박막에서는 넓고 완만한 곡선은 나타나지 않았다. 그러므로 박막의 결정화 및 미세구조의 치밀화와 평활도에 의하여 seeding layer가 존재하는 박막에서 더 높은 유전상수 값이

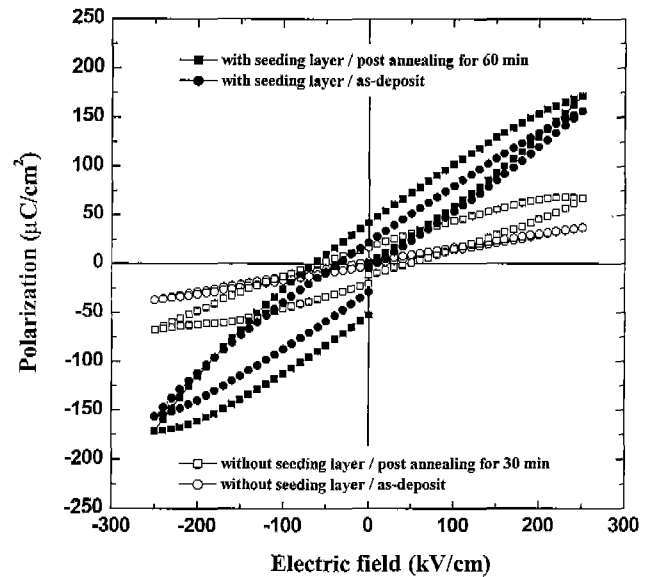


Fig. 7. P-E hysteresis loop of the PLT films.

나타난 것으로 생각되어진다. 후열처리 유무에 대한 유전상수의 차이도 박막의 결정화 정도에 의한 것으로 생각되어진다.

주파수 증가에 따라 유전상수는 급격히 감소됨을 관찰할 수 있는데 이러한 유전율의 주파수 의존성은 분극기구와 연관되어 있다. 유전체에 교류전기장을 인가하면 전기장의 방향에 따라 유전분극이 바뀌며 주파수가 증가하면 유전분극이 전기장의 변화를 따라가지 못하여 유전율이 감소하게 된다. 또한 유전율의 변화는 전극과 박막의 접촉영역에서의 계면 반응에 크게 좌우되므로 ITO-coated glass 기판의 conduction mechanism[11]으로 설명이 가능한데, 고온 처리시 ITO-coated glass 기판의 warpage 현상과 SnO_2 가 grain boundary에 segregation되어 mobility가 감소됨으로써 electrical conduction을 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 seeding layer를 도입하지 않은 PLT 박막과 도입한 PLT 박막을 as-deposit한 것과 증착 후 30 또는 60분간 로내에서 후열처리한 박막의 이력 특성 변화를 위해 나타난 그래프로 최대 인가 전압은 ± 5 V로 하여 측정하였다. 모든 박막의 경우 이력 특성을 나타내나 seeding layer가 없고 후열처리를 하지 않은 박막의 경우는 상유전 특성에 가까웠다. 잔류분극(P)의 값은 60분 동안 후열처리를 한 경우와 seeding layer를 도입한 경우에 더 좋은 특성을 나타내었다.

4. 결론

초음파분무 MOCVD법으로 ITO-coated glass 기판 위

에($\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}$) TiO_3 박막 제조 시 후열처리 및 seeding layer가 결정화 및 미세구조, 전기적 특성에 대한 영향을 관찰하였다. PLT 박막은 400°C에서부터 perovskite 상이 생성되기 시작하여 500°C에서는 단일 perovskite 상을 형성하였고 아주 작은 결정립으로 이루어진 박막임을 관찰할 수 있었다. Seeding layer가 있는 박막의 경우 seeding layer의 핵 생성 사이트 제공에 의하여 350°C부터 perovskite 상이 생성되었으며 500°C에서는 (200) 방향으로 우선 배향한 단일 perovskite 상을 형성하였고, 미세구조 분석 결과 약 150 nm로 성장한 grain들을 볼 수 있었다. 이들 박막에 후열처리를 함으로써 결정성의 향상과 grain들의 성장도 관찰할 수 있었다. 후열처리와 seeding layer에 의하여 결정성 향상 및 미세구조 변화에 의하여 전기적 특성이 향상되었으며, seeding layer가 있고 후열처리를 한 박막의 유전율이 213로 가장 우수하였다.

참 고 문 헌

- [1] W. Liu and W. Zhu, "Preparation and Orientation Control of $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Thin Films by a Modified Sol-gel Process", *Mater. Lett.* 46 (2000) 239.
- [2] T. Masuda, Y. Miyaguchi, M. Tanimura, Y. Nishioka, K. Suu and N. Tani, "Development of PZT Sputtering Method for Mass-production", *Appl. Surf. Sci.* 169 (2001) 539.
- [3] C. Guerrero, C. Ferrater, J. Roldan, V. Trtik, F. Sanchez and M. Varela, "Epitaxial Ferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films for Non-volatile Memory Applications", *Microelectronics Reliability* 40 (2000) 671.
- [4] H. Funakubo, K. Nagashima, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Comparison of Deposition Behavior of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Films and its End-member-oxide Films Prepared by MOCVD", *Thin Solid Films* 368 (2000) 261.
- [5] L. Shi, S.B. Krupanidhi and G.H. Haertling, "Development of Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films by Metallo-organic Decomposition Process and Rapid Thermal Annealing", *Integr. Ferroelectrics* 1 (1992) 111.
- [6] J.K. Kim, N.K. Kim and B.O. Park, "Effect of Ultrasound on Perovskite Phase Developments, Microstructure, and Dielectric Properties of Sol-gel-processed PbTiO_3 Thin Films", *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 4995.
- [7] J.K. Kim, N.K. Kim and B.O. Park, "Effects of Ultrasound on Microstructure and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Sol-gel Method", *Mater. Lett.* 39 (1999) 280.
- [8] J.H. Lee, S.W. Jung, N.K. Kim and B.O. Park, "Electrical And Optical Properties Of $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$ Films Prepared by the Sol-gel Method with Ultrasound Application", *Thin Solid Films* 410 (2002) 38.
- [9] J.S. Lee, C.J. Kim, D.S. Yoon, W.J. Lee and K.S. No, "Effects of seeding layer on orientation and phase formation of Sol-gel Derived Lanthanum-modified Lead Zirconate Titanate Films of Glass", *Jpn. J. Appl. Phys.* Pt. 1, 34, 4A (1995) 1947.
- [10] J.H. Lee, Y.H. Kim, S.H. Lee and B.O. Park, "Preparation and Properties of PbTiO_3 Thin Films by MOCVD Using Ultrasonic Spraying", *J. Kor. Cryst. Growth* 10, 3 (2000) 205.
- [11] N.M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass" (1983) 463.