

Sol-Gel 법에 의한 X/40/60 PLZT 박막의 전기 및 광학 특성  
Electrical and Optical Characteristics of X/40/60 PLZT Thin Films  
by Sol-Gel Processing

이진욱\*, 마석범, 강종윤, 장낙원, 박정흠, 박창열  
연세대학교 전기공학과

Jin Wook Lee, Suk Bum Ma, Chong Yun Kang, Nak Won Jang, Jeong Heum Park,  
Chang Yub Park  
Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

Abstract

X/40/60 PLZT thin films were prepared by sol-gel processing and annealed by rapid thermal annealing(RTA). X/40/60 PLZT thin films were crystallized at 750 °C for 5min by RTA. Hysteresis curves were narrowed and coercive field was decreased from 50kV/cm to 31.2 kV/cm and remnant polarization was also decreased from 14.3 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> to 6.72 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> as La mol% increased. Dielectric constant and optical transmittance were increased with increasing La mol%.

1. 서론

벌크 PLZT 세라믹스는 높은 광투과도와 더불어 조성에 따른 다양한 강유전 특성과 1,2 차 전기 광학특성 및 광메모리 특성을 가지며 이를 이용한 광서터, 광변조기, 칼라 필터, 광표시 소자, 광기억소자등 다양한 응용이 가능한 것으로 알려져 왔다. 그러나, 벌크 PLZT 세라믹스는 높은 구동 전압과 집적화가 어렵고 제

작 비용이 높으며 크기에 제한이 있어 이러한 문제를 해결하고자 박막화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 박막 제조 방법으로는 스퍼터링[1], CVD[2], laser ablation[3], sol-gel 법 [4] 등이 사용되고 있으며 특히, sol-gel 법을 이용한 박막 제조는 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의 제조가 가능하며, 제조 원가가 낮고, 소결시 소성 온도가 낮다는 장점 등이 있다. 그러나, PLZT 박막은 벌크 PLZT 세라믹스에 비해 그레인 크기가 작고 기판에 따른 속박 효과 등에 의해 벌크 PLZT 세라믹스와는 다른 물질 특성을 나타내므로 디바이스를 개발하기 위해서는 PLZT 박막의 물성 조사가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 벌크 형태에서 정방정계 영역에 해당하는 X/40/60의 PLZT 조성을 선택하여 sol-gel 법에 의해 stock solution 을 제조한 후

ITO glass 기판위에 스핀 코팅한 후 750 °C에서 5 분간 급속열처리법(RTA)으로 소성시켜 PLZT 박막을 제조한 후, 소성 온도에 따른 박막내의 미세 구조의 변화를 광학 현미경으로 관찰하고, La의 첨가량을 변화시켜 가며 XRD 분석을 통해 결정 구조를 관찰하고 유전율, 항전계, 잔류 분극과 광투과도를 조사하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 PLZT stock solution 을 제작하기 위해 금속 알콕사이드를 이용한 중합법을 사용하였다. Pb 아세테이트와 La 아세테이트는 초산을 용매로 하여 95 °C에서 four-neck 플라스크에서 용해하였다. Zr propoxide 과 Ti isopropoxide 는 조성비에 따라 평량하여 상온에서 5 분간 혼합한 후 초산과 n-propanol 을 첨가하였다. 두 혼합 용액을 40 °C에서 30 분간 교반한 후 수화를 위해 2 mol 의 증류수를 첨가하고 표면의 균열을 방지하고 평활성을 증대하고자 에틸렌그릴콜을 첨가하고 수화 속도를 조절하기 위해 초산을 0.2mol 첨가한 후 최종적으로 n-propanol 을 첨가해 0.5molar stock solution 을 제작하여, 이를 스핀 코팅법으로 5000rpm, 30 초간 ITO glass 위에 코팅한후, 400 °C에서 10 분간 건조하였으며, 이를 10 회 반복하여 두께 1.6 μm의 박막을 제작하였다. 이 박막을 750 °C에서 5 분간 급속 열처리하였다. 제작된 PLZT 박막의 구조적 특성을 XRD 분석과 미세 구조의 변화를 광학 현미경을 통해 하였고 전기적 특성을 마스크를 이용해 은을 진공 증착함으로써 직경이 250 μm인 은으로 상부 전극을 형성하였다. 이력 곡선을 측정하기

위해 Sawyer-Tower 회로[4]를 이용하였고, 이 때 인가 교류 전계는 1KHz, 30V 의 정현파를 인가했으며 47 nF 표준 캐패시터는 사용하였다. 이력 곡선으로 부터 항전계와 잔류분극을 계산하였고 유전 상수 및 유전 손실을 측정하기 위해서 HP4263A LCR meter 를 사용하여 상온에서 1KHz, 100mV 를 인가하여 측정하였다. 그리고, UV spectro-photometer(Shimadzu UV-160A) 를 이용하여 ITO glass 를 기준으로 300~800nm 파장 범위에서 광투과율을 측정하였다.

## 3. 결과 고찰

### 3.1 구조적 분석

소성 온도에 따른 2/40/60 의 박막 내부의 미세 구조의 변화를 500 배 광학 현미경으로 관찰하여 사진 1 에 나타내었다. 650 °C에서는 특별한 구조가 관찰되지 않았고 700 °C에서 rosette 구조의 작은 핵이 나타나 표면을 채우기 시작하였고 750 °C되면 rosette 구조는 갑자기 커지면서 박막의 전 표면을 채우고 있으며 800 °C에 이르면 rosette 구조의 경계가 더욱 좁아졌다. 이는 rosette 구조의 성장 및 분포가 PLZT 박막의 결정화와 밀접한 관계가 있음을 나타내며, rosette 구조가 페로브스카이트 구조를 이룬 그레인 집합체라는 보고와 일치하는 경향을 나타낸다.[6]

그림 1 는 Zr/Ti 비를 40/60 으로 고정시키고 La 첨가량을 2~10 mol%로 변화시킨 후 750 °C에서 5 분간 급속 열처리한 시편들의 PLZT 박막의 XRD 실험결과이다. 모든 조성에서 완전한 페로브스카이트결정을 이루었다. 그림 2 는 XRD 실험 결과에서 (110)면과(111)면의 피크가 나타나는 회절각을 이용하여 격자 상수비(c/a)

를 계산한 것이다. X/40/60 PLZT 박막은 정방성을 띠고 있으나 La 첨가량이 늘어날수록 정성이 약해지는 것을 볼 수 있다

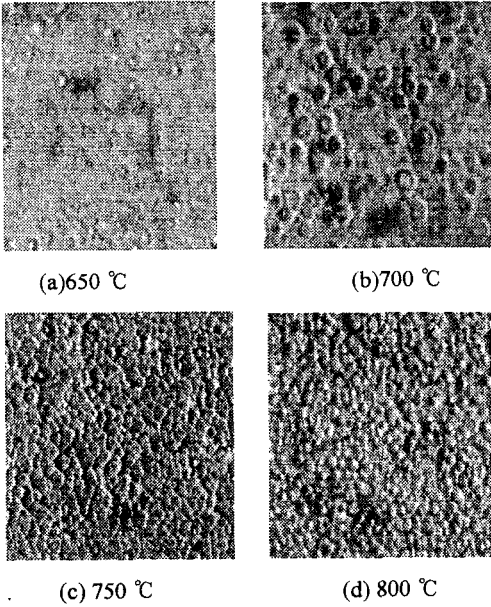


사진 1. 소성 온도에 따른 미세 구조의 변화(x500)

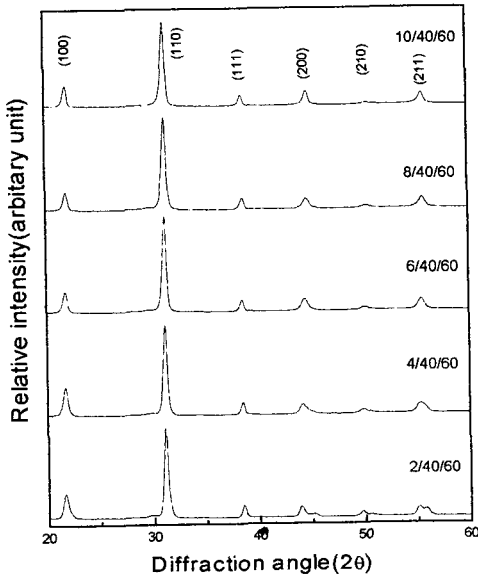


그림 1. La 첨가량에 따른 XRD 모양

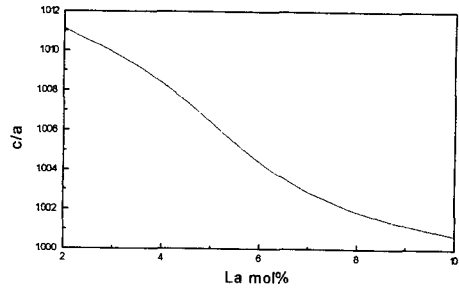


그림 2. La 첨가량에 따른 격자 상수비의(c/a) 변화

### 3.2 전기적 특성

사진 1은 La 첨가량에 따른 이력 곡선이다. 이력 곡선이 점점 슬림화 되어가고 있으며, La 첨가량이 증가함에 따라 항전계와 잔류 분극 값이 각각 50kV/cm 에서 31.2 kV/cm 으로 14.3 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 에서 6.72 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>로 감소하였다. 이는 La가 첨가됨에 따라 결정 구조가 변화하는데 기인하는 것으로 생각되며 이는 벌크 PLZT에서와 같은 특성을 보이고 있다.

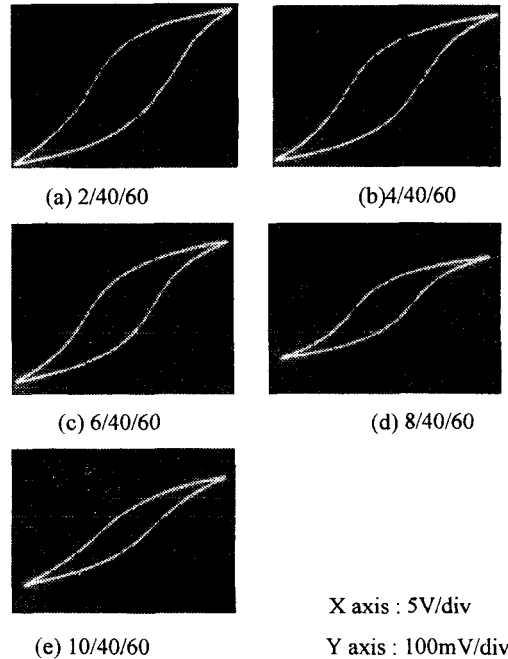


사진 2. La 첨가량에 따른 이력곡선

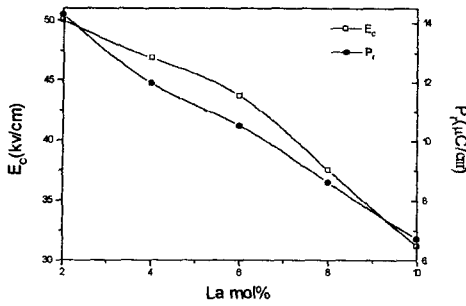


그림 3. La 첨가량에 따른 항전계와 잔류 분극의 변화

그림 4는 La 첨가량에 따른 유전 상수와 유전 손실의 변화를 나타낸 것으로 La 첨가량이 증가함에 따라 유전 상수는 증가하였고 유전 손실은 모두 0.03 이하로 거의 변화가 없었다.

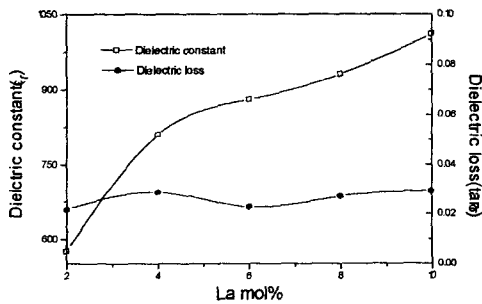


그림 4. La 첨가량에 따른 유전상수와 유전 손실의 변화

### 3.3 광학적 특성

투광성은 PLZT 세라믹스의 가장 중요한 특성이며 이는 결정 구조와 구성 원소에 영향을 받는다. 2/40/60의 경우 가시광선 영역에서 평균 50% 정도의 양호한 투광성을 나타내었고 10/40/60의 경우 평균 80% 정도의 높은 투광성을 나타내었다. La 첨가량이 증가함에 따른 광투과율의 변화는 그림 4에 나타나 있다. La의 첨가량이 증가함에 따라 광투과율이 증가하는데 이는 결정 구조가 정방정상에서 유사 입방정으로 변화하면서 광학적 등방성이 증가하여 광투과율이 증가되는 것으로 분석된다.

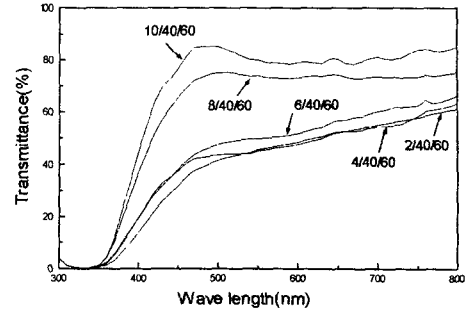


그림 5. La 첨가량에 따른 광투과율

### 4. 결론

Sol-gel 법에 의하여 제작된 X/40/60 PLZT 박막은 750 °C에서 5분간 급속 열처리법으로 소성함으로서 페로브스카이트상으로 결정화되었고 광학 현미경 관찰을 통해 rosette의 성장이 박막의 결정화에 관련이 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고, XRD 분석을 통해 X/40/60 PLZT 박막은 결정 구조는 La의 첨가량이 증가함에 따라 격자상수비(c/a)가 감소하여 정방성이 약화되었다.

La 첨가량이 2~10 mol%로 증가함에 따라 항전계와 잔류 분극이 감소하였으며 이력 곡선은 슬림화 되었으며, 유전 손실의 큰 변화없이 유전 상수는 증가하였고 또한 La 첨가량이 증가함에 따라 광투과율은 증가하는 경향을 나타내었다.

### 5. 참고 문헌

- [1] S.B.krupanidhi, et al., J.Appl.Phys. Vol54(11), pp6601-6609, 1983
- [2] M.Okada, K.Toniuga, and T.Araki, Jap.J.Appl. Phys., Vol.29(4) pp718-722
- [3] K.Ramakawa, et al., MRS Symposium Proc., Vol.200, pp121-126, 1990
- [4] S.L.Swartz, S.T.Busch, Ceramic Transactions, Vol.14, pp159-178, 1990
- [5] J.K.Sinha, J.Sci.Instrument, Vol.42, pp696,1965
- [6] Goran Drazic and Tatjana Beltram, Ferroelectrics, Vol.153, pp49-54, 1994