

졸-겔법에 의한 PLZT 합성과 강유전성 박막 제조

오영제 · 김정기 · 주기태 · 현상훈* · 정형진

한국과학기술연구원 재료연구단

*연세대학교 세라믹공학과

(1992년 8월 27일 접수)

Ferroelectric PLZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Route

Y.J. Oh, J.G. Kim, G.T. Joo, S.H. Hyun* and H.J. Jung

Division of Advanced Materials, KIST

*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 27, 1992)

요 약

(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ 분말 및 치밀하고 균열이 없는 강유전성 박막을 졸-겔법에 의하여 제조하였다. PLZT 겔의 열분해 거동과 사파이어 기판상 PLZT 박막의 두께에 따른 결정상과 투광성을 조사하였다. PLZT 복합용액 제조시 에스테르화 반응이 관여하며, 450°C에서 결정성 Pb가 일시 출현한다. Perovskite상은 박막의 두께가 증가할수록 증가하였으나, 분말에 비하여 그 생성이 지연된다. 열처리 온도가 증가할수록 투광성은 감소되나 perovskite상 증가로 인해 강유전성은 증가한다.

ABSTRACT

Lead lanthanum zirconate titanate (PLZT, 9/65/35) powders, crack-free and dense thin films have been prepared by polymeric sol-gel process. Pyrolysis of the gel, crystallization and optical transmittance behavior of the PLZT thin film onto sapphire substrate have been studied. Esterification occurs during synthesis of PLZT complexation. Crystalline Pb phase was transiently formed near 450°C. Content of perovskite phase in the films were increased with increasing thickness of film, but the kinetics of formation of perovskite phase in films was slower than that of powders. Transmittance of the film was decreased with increasing the temperature of heat treatment. Ferroelectric hysteresis loop measurements indicated increments of remanent polarization and coercive field for plenty more of perovskite phase.

1. 서 론

강유전성 박막은 디바이스를 극소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 디바이스의 작동효율을 증진시킬 수 있기 때문에 고용량 캐패시터, 비휘발성 메모리, FET(field-effect transistor), DRAM's(dynamic random access memories), SAW(surface acoustic wave) 디바이스, 미세 액츄에이터, 초전형 검출소자, 광 도파로 디바이스 및 광 변조기 등의 전기광학 분야에 응용되고 있다¹⁾.

Lanthanum modified lead zirconate titanate(PLZT)는 큰 전기광학 효과를 갖는 투명한 강유전성 세라믹스²⁾로

서 연구되어온 바 있는데, 특히 PLZT(9/65/35) 조성은 PLZT 중 전기광학계수가 가장 크기 때문에 Si 웨이퍼 위에 박막화하여 집적시키므로써 spatial light modulator용으로도 활용하고 있다.

PLZT 박막은 주로 rf 스퍼터링법으로 제조되어^{3,4)} 오다가, 최근들어 rf 마그네트론 스퍼터링법⁵⁻⁷⁾과, 화학양론적 조성조절 및 제조원가 측면이 유리한 졸-겔법⁸⁻¹⁰⁾이 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서 PLZT(9/65/35) 세라믹스를 졸-겔법으로 합성하여 이에 대한 열분해 및 결정화 특성을 분석하고 사파이어 단결정 및 백금관상에 제조된 PLZT 세라믹

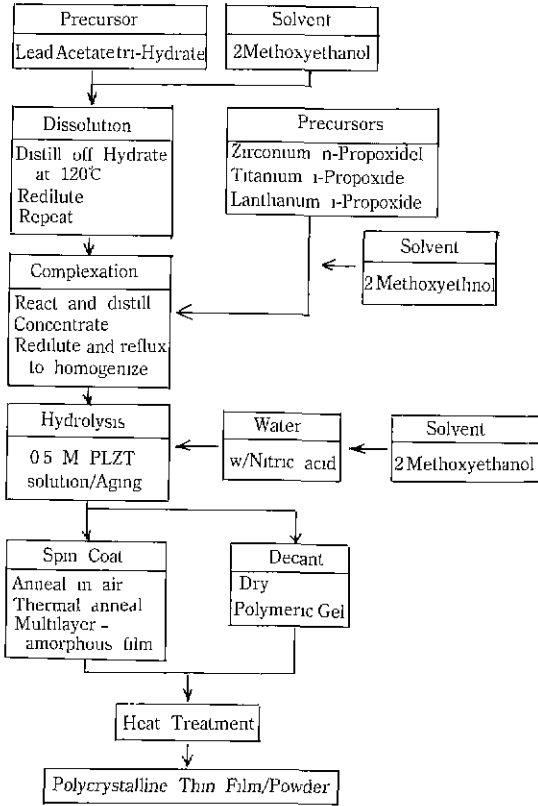


Fig. 1. Flow diagram for the processing of PLZT gel and thin film.

박막의 투광성, 강유전성 및 미세구조를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 복합 용액 제조 및 박막형성

본 연구에서 택한 조성은 $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 이었으며 이의 hydrolyzed 복합 알콕사이드 용액의 합성 및 박막화 공정은 Fig. 1과 같다.

출발원료로는 Lead acetate trihydrate(Alfa), Zirconium n-propoxide(Alfa), Titanium iso-propoxide(Alfa) 및 Lanthanum iso-propoxide(Alfa)를 사용하였으며, 2-Methoxyethanol(Aldrich)을 용매로 하였다. 가수분해반응은 0.2 M HNO_3 (Merck)로 촉매작용을 미치게 하였다.

알콕사이드 복합용액 제조는 Schlenk apparatus를 이용하여, 건조질소분위기 또는 진공상태하에서 행하였으며, 모든 공정은 Budd 등이 택한 기술과 유사하다^{14,15}.

PLZT 박막은 사파이어 단결정 및 백금기판상에 스펀 캐스팅법으로 클린벤치에서 형성시켰다. 3,500 rpm에서

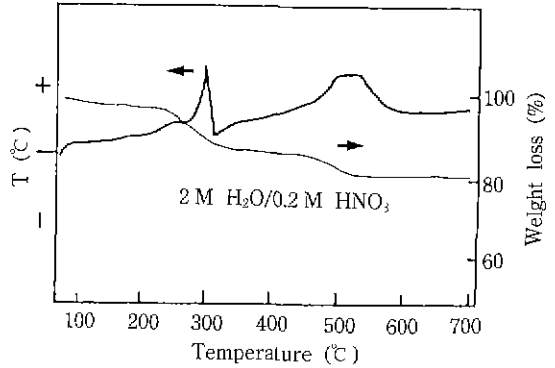


Fig. 2. TG and DTA curves of the dried PLZT(9/65/35) gels.

30초 동안 회전시켜 일어난 막을 300°C에서 5분간의 열처리 조작을 반복하므로써 다층화하였다. 결정성 PLZT 박막을 얻기 위하여 산소분위기하에서 5°C/min의 승온속도로 열처리하였다.

2.2. 특성 분석

제조된 PLZT 겔의 열분해 특성과 열처리 후의 구조 분석을 위하여 Rigaku사의 열분석 장치와 Mattson사의 FTIR spectroscope를 각각 이용하였다. 건조시킨 polymeric gel 분말은 공기중에서 10°C/min의 승온속도로 DTA/TGA 분석하였고, FTIR은 KBr 펠릿을 사용하였다.

결정화 특성분석은 Philips사의 XRD를, 또 막의 두께 및 미세구조 관찰은 Akashi사의 SEM을 이용하였다. PLZT 박막의 투광성 측정은 HP사의 8452A Spectro photometer를 사용하였다. 백금기판상 형성된 PLZT 박막의 강유전 특성은 상온, 500 Hz에서 modified Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PLZT 겔의 열분해 결정화 특성

Fig. 2는 0.5 M의 stock solution을 80°C에서 2시간 건조시킨 PLZT 분말의 열분석 결과이다. 80°C 부근에서 나타난 흡열피크는 부산물로 생긴 알콜류에 의한 것이며, 약 10% 정도의 1차 무게감량을 수반하면서 250°C와 305°C에서 나타난 두개의 발열피크들은 metal-organics 화합물의 분해에 기인된 것으로 생각된다. 또 약 6% 정도의 2차 무게감량을 수반하는 507~540°C 부근의 폭넓은 발열피크는 유기물들의 산화와 더불어 PLZT내 perovskite상으로의 전이에 의한 것으로 생각되는데 이러한

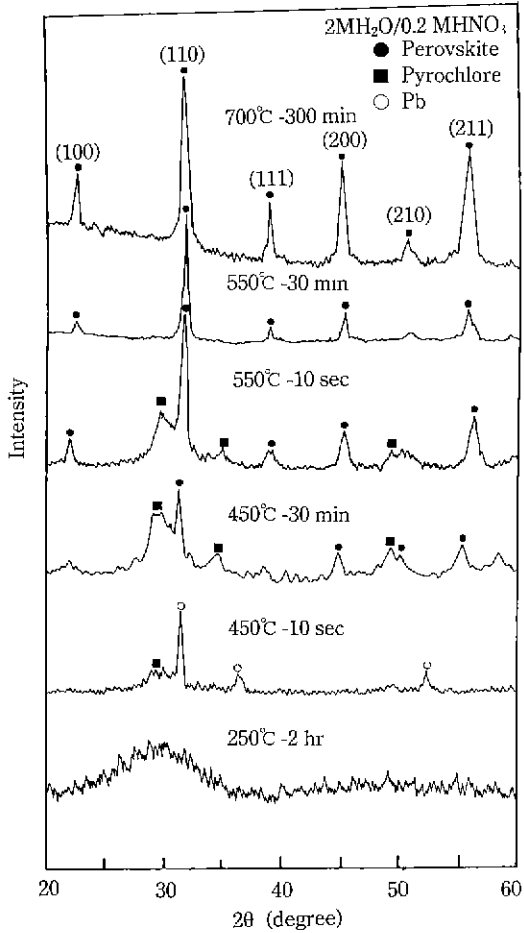


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the gel-derived PLZT(9/65/35) powder heated at various temperature.

결과들의 경향은 동일 용매를 사용한 PZT 겔 제조시¹⁵⁾와 유사하였다.

450~700°C 범위의 각 온도에서 열처리시킨 PLZT 분말의 XRD 분석결과는 Fig. 3과 같다. 250°C에서는 amorphous로 존재하고 있다가 450°C에서 30분 유지시 pyrochlore상과 perovskite상이 공존한다. 그러나 500°C 30분 유지시간에서 전부 perovskite상으로 전이하였는데, 450°C의 낮은 온도에서도 perovskite상이 생성된 이유는 DTA/TGA 분석시에는 열처리 유지시간이 없었음에 비하여 30분간 유지시간을 가졌기 때문이다. 따라서 결정 크기가 미세하긴 하지만 열처리 유지시간을 증가시키므로 보다 저온에서 원하는 perovskite을 얻을 수 있다. 그러나, 450°C에서 유지시간이 10초이었을 때 원자간거리, $d=2.855$ 에 해당되는 결정성 Pb가 출현하였는데 이는

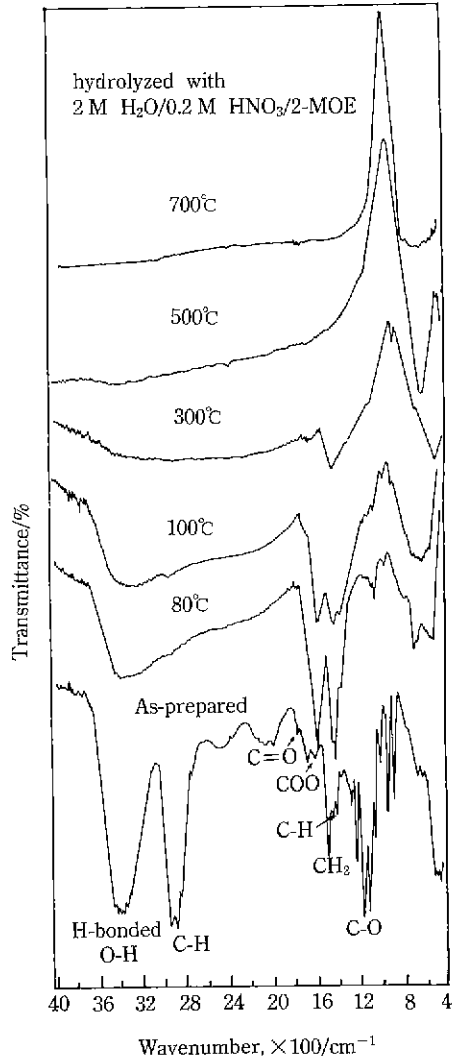


Fig. 4. FTIR spectra of heat treated PLZT(9/65/35) materials annealed at each temperature for 30 min.

PLZT polymeric gel 구조내 Pb-O간의 결합이 느슨한 network structure를 갖는 구조적 특징 또는 미가교 Pb 아세테이트 그룹의 해리에 기인된 것으로 생각할 수 있다.

이와같은 결정성 Pb상의 저온에서의 출현은 methoxy-ethanol을 용매를 사용한 PZT 및 PMN의 졸-겔 공정에서도 공통적으로 발견된 현상^{15,16)}, PbO 형태보다 Pb 금속형태로 관찰된 이유는 유기물 연소시 수반된 환원성 분위기의 영향 때문으로 생각된다. Adachi 등¹⁰⁾도 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 유리기판상 PbTiO₃ 박막

을 제조하였을 때 전기전도성을 나타내는 결정성 Pb가 220°C 이하의 저온에서 일시 출현했음을 보고한 바 있다.

Fig. 4는 Fig. 2에서 고찰한 80°, 100°, 300°, 500°, 700°C의 각 온도에서 30분간 열처리시킨 PLZT 분말의 유기물 분해에 관한 열분석 결과를 뒷받침해주는 FTIR 분석결과이다. 그림에서 3,400 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 넓은 흡수띠는 수소결합이 이루어진 O-H 진동모드이고, 2900~3000 cm⁻¹ 부근의 흡수띠는 C-H의 비대칭 신축 진동과 대칭신축진동모드이다. 또한 1460 cm⁻¹ 근처의 흡수띠는 -CH₂(메틸렌기)의 scissoring이다. 특히, 1740 cm⁻¹ 부근의 C=O 신축진동모드와 1000~1100 cm⁻¹ 범위에서의 강한 C-O 신축진동모드로 볼 때 PLZT 졸 생성시 에스테르 반응이 관여한 것으로 생각되는데 이는 PbTiO₃ 제조시 용액이 건류될 때 알콜과 약간의 에스테르를 생성시킨 Li 등¹⁷⁾의 결과와 또 제조공정이 유사한 PZT 합성시의 결과¹⁸⁾와도 매우 유사하다.

(Pb-La)-(Zr-Ti)-(OR)_x의 올리고머 형성은 FTIR 분석만으로는 확인하기 힘들며, 다만 500 cm⁻¹ 부근에서의 흡수띠로서 금속-산소간 결합을 확인할 수 있다. 80°C에서 건조시킨 PLZT 겔은 1,558 cm⁻¹ 근처의 C=OO 진동모드와 1380 cm⁻¹ 근처의 C-H scissoring과 1300 cm⁻¹ 근처의 C-H 변각진동모드와 연관이 있는 흡수띠들이 강하게 나타나고 있으나, 열처리 온도가 증가됨에 따라 3,400 cm⁻¹ 부근의 H-OH 신축진동모드와 C=OO 신축진동모드 및 C-H 변각진동모드의 피크들이 점차 감소되었다. 따라서 PLZT 겔 구조내 존재하고 있는 유기물들은 약 500°C, 30분 정도에서 거의 제거됨을 알 수 있으며, 또 600 cm⁻¹ 근처에서의 강한 금속-산소간 결합띠로부터 열분석 및 X-선 회절 분석시 500°C에서 나타난 상전이 현상과 연관이 있음을 알 수 있다.

3.2. 사파이어 기판상의 PLZT 박막

Aging 처리한 PLZT(9/65/35) 졸을 [110] 사파이어 기판상에 다층박막을 형성시킨 후 박막의 두께변화에 따른 perovskite상의 생성과 투광성을 조사하였다.

Fig. 5는 사파이어 단결정 기판상에 PLZT 졸을 각각 5회 및 10회씩 spin-casting하여 산소분위기하에서 450~700°C 30분간 열처리시킨 PLZT 박막의 결정상 변화이다. 5회 코팅인 경우 분말이 450°C에서 perovskite상의 생성되었음에 반하여 박막은 perovskite상이 600°C에서부터 생성되었다. 또 분말이 500°C, 30분 유지시간에서 pyrochlore상이 전부 perovskite상으로 전이되었음에 반하여 5회 코팅 박막은 700°C가 되어서야 거의 perovskite상으로 전이되었으나, 이차상으로 Pb₂Al₂O₅상이 관

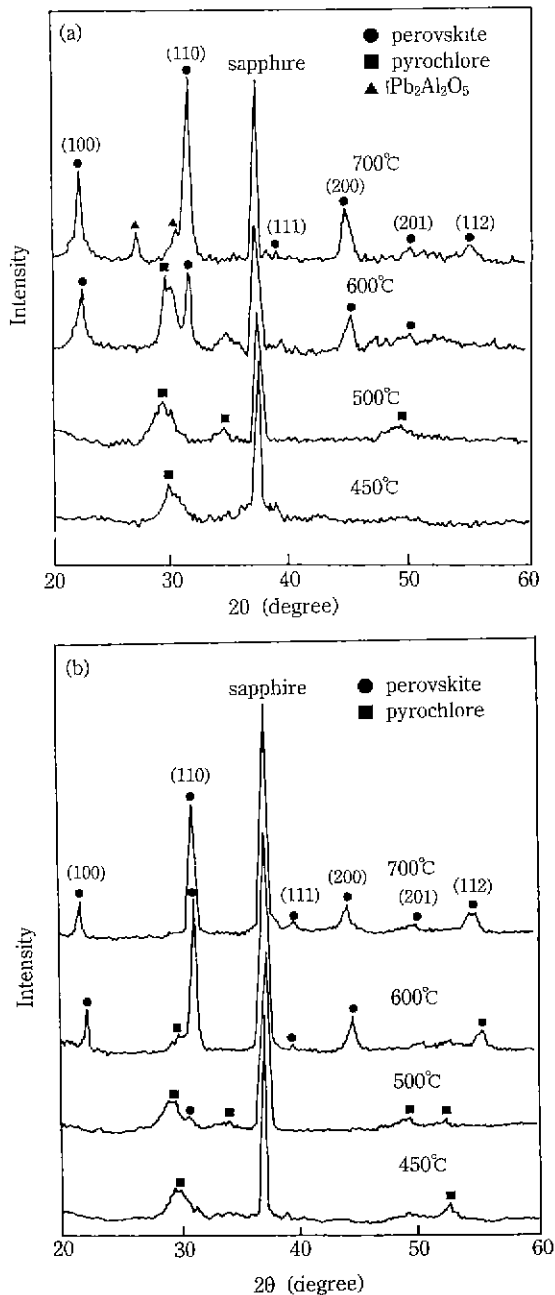


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the gel-derived PLZT(9/65/35) thin film spun-cast on sapphire: (a) coated 5 layers (b) coated 10 layers heat treated at various temperature for 30 min.

찰되었다. 그러나 10회 코팅인 경우에는 5회 코팅 박막과는 달리 500°C에서 perovskite상과 pyrochlore상이 공존하다가 700°C에서 100% perovskite상으로만 되었

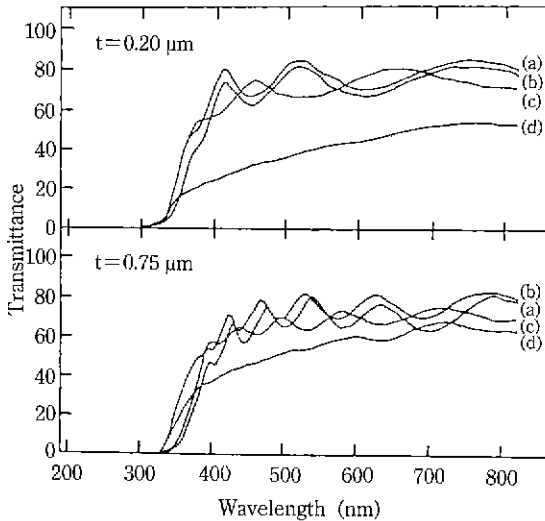


Fig. 6. Optical transmittances as a function of wavelength for sapphire coated with multilayer PLZT film heat treated at (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 600°C and (d) 700°C for 30 min in oxygen atmosphere.

으며, $Pb_2Al_2O_5$ 상도 관찰되지 않았다. 따라서 이와같이 PLZT 분말에 비하여 PLZT 박막의 경우 perovskite상의 생성이 지연된 이유는 박막과 기판간의 stress 또는 표면에너지 효과 때문인 것으로 생각되며, 특히 박막의 두께가 증가함에 따라 perovskite상의 생성을 촉진시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 83%의 투과성을 갖는 사파이어 기판상 제조된 PLZT(9/65/35) 박막의 투과성 결과이다. 0.2 μm 두께의 PLZT 박막의 투과성은 자외선 영역인 300 nm 근처에서 감소하였으며, 또 0.7 μm 두께의 PLZT 박막은 320 nm 근처에서 0%(absorption edge)로 떨어졌으며, 가시광선 전영역에서 interference oscillation 현상을 나

타내고 있다. 박막의 열처리 온도가 450°C에서 700°C로 증가할수록 800 nm 근처에서의 박막의 투과성은 감소하였다. 또 박막의 두께가 증가할수록 interference oscillation이 증가하였다. 한편 0.2 μm 두께인 경우 700°C에서 열처리시 박막의 투과성이 특히 감소되었는데 이는 Fig. 5(a)의 XRD 결과에서 보듯이 $Pb_2Al_2O_5$ 2차상의 생성과 관련이 있는 것으로 생각된다. MgO 단결정상에 성장시킨 PLZT 단결정 박막의 threshold 파장은 380 nm 정도이었음에 반하여⁴⁾ Fig. 6에서의 threshold 파장은 410 nm에서 450 nm 범위에서 열처리 온도가 증가할수록 감소하였다.

3.3. 미세구조 및 polarization

Fig 7은 졸-겔 스퍼터링법으로 제조된 PLZT 박막의 SEM 사진이다. (a)의 표면사진에서 보듯이 기공 및 균열이 없는 양질의 박막임을 알 수 있고, (b), (c) 단면 사진에서 보듯이 막이 치밀한 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

Polarization reversal은 보통 강유전 특성 평가에 이용하는데, PLZT(9/65/35) 박막의 열처리 온도에 따른 500 Hz에서의 대표적 P-E 히스테리시스 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 600°C, 30분 열처리 박막은 자발 분극(P_s)이 0.87 $\mu C/cm^2$, 잔류분극(P_r)이 0.07 $\mu C/cm^2$ 이고 항전력(E_c)이 1.52 kV/cm이었음에 반하여 700°C 열처리 박막은 $P_s=11.14 \mu C/cm^2$, $P_r=4.59 \mu C/cm^2$, $E_c=36.31$ kV/cm로 증가하는 경향을 보였다.

스퍼터링으로 제조한 PZT 박막에 있어 P_s 값은 박막의 두께에 무관하였으며, 또 결정립자 크기(grain size)는 박막의 두께보다 보통 3~6배 정도 크기 때문에 박막의 두께가 일정하게 주어졌을 때 열처리 온도나 시간을 증가시키더라도 결정립 크기를 크게 변화시킬 수 없을 뿐만 아니라¹⁰⁾, 다결정체의 강유전 특성은 결정립(crysta-

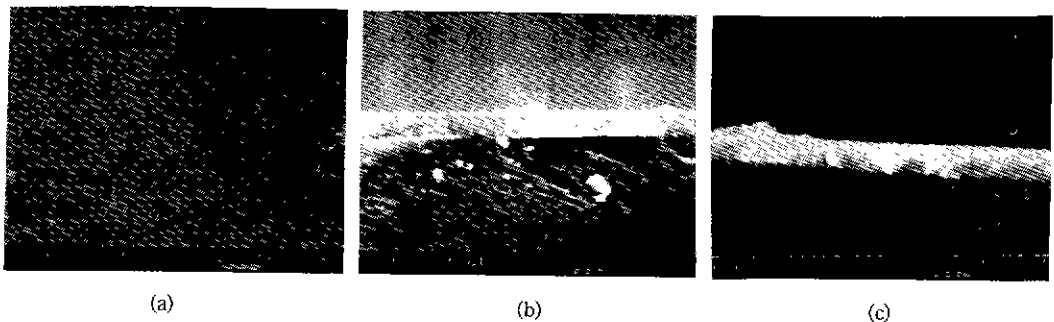


Fig. 7. SEM micrographic of surface and cross sections of PLZT(9/65/35) thin films grown on sapphire fired at (a) 500°C, (b) 600°C and (c) 700°C for 30 min.

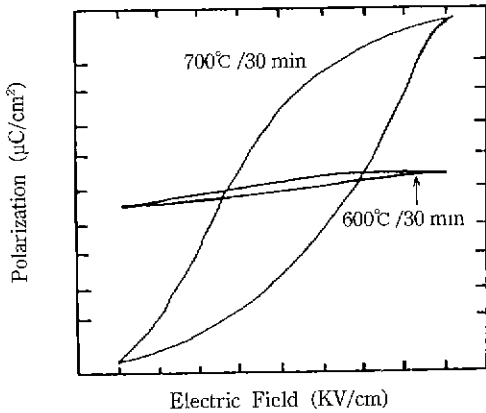


Fig. 8. P-E hysteresis loops of sol-gel derived PLZT(9/65/35) film. (vertical: $2.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div.}$, horizontal $16.667 \text{ kV}/\text{cm}/\text{div.}$)

llite)의 크기에 크게 의존하기 때문에 Fig. 5의 XRD 결과와 연관지어 보면 강유전성의 증가요인은 결국 PLZT 박막내 Perovskite상의 양의 증가에 기인된 것으로 생각된다.

4. 결 론

Lead acetate trihydrate, Lanthanum iso-propoxide, Zirconium-n-propoxide 및 Titanium iso-propoxide를 2-Methoxyethanol을 용매로 하여 졸-겔법으로 제조한 PLZT(9/65/35) 세라믹스 박막의 연구결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) PLZT 겔의 겔화시 에스테르화 반응이 관여하며, 겔 구조내 유기물은 500°C, 30분 정도에서 제거되는 등 PZT의 겔화와 경향이 매우 유사하다.
- 2) PLZT 겔의 결정화 거동은 열처리 온도에 따라 amorphous→pyrochlore→perovskite상의 순으로 전이되며, 450°C에서 결정성 Pb가 일시 출현한다.
- 3) PLZT 박막은 PLZT 분말상태에 비하여 perovskite상 생성이 지연되고, 막의 두께가 증가할수록 perovskite상 생성이 촉진된다.
- 4) 사파이어 기판상에 양질의 PLZT 박막을 재조할 수 있었으며, 박막의 투광성은 열처리 온도가 증가할수록 감소하여 그 원인중 하나는 $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 같은 이차상 생성 때문이다.
- 5) PLZT 박막의 열처리 온도 증가에 따라 perovskite상의 함량은 증가하고 이로 인해 잔류분극과 항전력이 증가한다.

감사의 글

본 연구는 과기처 특정연구개발사업(2NO8715)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

REFERENCES

1. L.M. Sheppard, "Advanced in Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceramic Bull.*, **71**(1), 85-95 (1992).
2. G.H Haertling and C.E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
3. M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka, "Preparation and Properties of Ferroelectric PLZT Thin Films by RF Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **48**(3), 951-953 (1977).
4. T Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Ferroelectric Properties of RF Sputtered PLZT Thin Film," *Jpn. J Appl Phys.*, **18**(5), 897-902 (1979).
5. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, "Ferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Epitaxial Thin Films on Sapphire Grown by RF-planar Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **60**(2), 736-741 (1986).
6. H. Adachi and K. Wasa, "Basic Thin Film Process for Perovskite Ferroelectric Materials," *Mat. Res. Soc Symp. Proc.*, **200**, 103-114 (1990).
7. S. Krishnakumar, S.C. Esener, C. Fan, V.H. Oziguz, M.A. Title, C. Cozzolino and S.H. Lee, "Characterization on Ferroelectric Thin Film PLZT (9/65/35) on R-plane Sapphire," *ibid.*, 91-96 (1990).
8. V.K. Seth and W.A. Schulze, "Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers," *Proc. the 1st Symp. on Intergrated Ferroelectrics CMC 89* (Colorado Springs, March 31, 1989) pp. 175-184.
9. S.L. Swartz, S.J. Bright and J.R. Busch, "Sol-Gol Processing of Ferroelectric Thin Films," *Proc. Symp. on Electro-Optics and Nonlinear Optics* (Anaheim, CA, Oct. 31-Nov. 3, 1989) pp. 159-178.
10. R.W. Vest and J. Xu, "Preparation and Properties of PLZT Films from Metallo-Organic Precursors," *Ferroelectrics*, **93**, 21-29 (1989).
11. R.W. Vest and J. Xu, "Metallo-Organic Decomposition (MOD) Processing of Ferroelectric and Electro-Optic Films: A Review," *ibid.*, **102**, 53-68 (1990).
12. G.H. Haertling, "PLZT Thin Films Prepared from Acetate Precursors," *ibid.*, **116**, 51-63 (1991).
13. J.F. Chang and S.B. Desu, "Characterization of MOD PLZT and PNZT Films." *Symp. on Ferroelectric Thin Films, the 93rd Annual Meeting of Am. Ceram. Soc.*

- (Cincinnati, OH, Apr. 28-May. 3, 1991), pp. 155-167.
14. K.D. Budd, S.K. Dey and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, PZT and PLZT Thin Films," *Proc Brit. Ceram. Soc.*, **36**, 107-121 (1985).
 15. Y.J. Oh and H.J. Jung, "Sol-Gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(12), 943-952 (1991).
 16. L.F. Francis, Y.J. Oh and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers," *J. Mat Sci.*, **25**, 5007-5013 (1990).
 17. S. Li, R.A. Condrate, Sr. and R.M. Spriggs, "A FTIR and RAMAN Spectral Study of the Preparation of Lead Titanate by a Sol-Gel Method," *J. Spectroscopy Letters*, **21**(9-10), 969-980 (1988).
 18. S.B. Desu, C.H. Peng, L. Kammerdiner and P.J. Schedule, "Size Effects in Sputtered PZT Thin Films," *Mat Res. Soc. Symp. Procs.*, **200**, 319-324 (1990).