

졸-겔법으로 백금 기판위에 제조된 PLZT 박막의 구조적, 전기적 특성변화

오영제 · 김태송* · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스부

*한국과학기술연구원 정보전자연구부

(1993년 11월 22일 접수)

Structural and Electrical Characteristics of Ferroelectric PLZT Thin Film Prepared on Pt Substrate by Sol-Gel Route

Young Jei Oh, Tae Song Kim* and Hyung Jin Jung

Division of Ceramics, KIST

*Division of Electronics and Information Technology, KIST

(Received November 22, 1993)

요 약

전기광학계수가 가장 큰 PLZT(9/65/35) 조성을 선택하여 졸-겔법으로 합성하고 스피ن 케스팅법에 의하여 백금 기판위에 박막화하고자 하였다. 입혀진 PLZT(9/65/35) 막은 350°C 와 700°C 사이의 후 열처리온도 변화에 따라 균질하고 치밀한 박막이 얻어진다. 600°C 이상의 열처리온도에서 "roset"라 불리는 커다란 결정립과 이 결정립 주위를 둘러싸고 있는 미세 결정립으로 이루어짐이 관찰되어진다. 결정구조는 600°C 이상에서 파이로크로르상은 보이지 않고 완전히 페로브스카이트상으로 변화되어진다. 유전율은 박막의 두께가 두꺼울수록 그리고 후 열처리 온도가 증가할수록 증대되며 큐리온도는 박막의 두께가 증가하고 열처리 온도가 증가할수록 높은 온도쪽으로 이동되어진다. 700°C 에 열처리된 10회 코팅된 박막의 초전계수는 65 nC/cm²·K이었다.

ABSTRACT

The spin-casted PLZT(9/65/35) thin films through polymeric sol-gel process were prepared on Pt substrate. The crack-free, uniform and dense films were obtained by post-annealing at the temperature between 350°C and 700°C. The composite structure mixed together with large grains called "rosette" and surrounding small grains were observed on the films annealed over 600°C. Pyrochlore phase was completely changed to perovskite phase above 600°C with the increase of annealing temperature. Dielectric constant (k) was larger with the increase of film thickness and annealing temperature. From the measurements of dielectric constant as a function of measuring temperature, it was also observed that Curie temperature was shifted to higher temperature with the increase of film thickness and annealing temperature. The pyroelectric coefficient(P) of 10 times coated film annealed at 700°C was 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$.

1. 서 론

최근들어 마이크로 일렉트로닉스 분야가 발달하면서 강유전성 재료의 박막화 연구가 활발히 수행되고 있으며 특히 페로브스카이트 구조 계열의 재료는 높은 유전특성과 광학적 특성을 갖기 때문에 각광을 받고 있으며, 따라서 고용량 캐패시터, 비휘발성 메모리, FET(field-effect

transistor), DRAM, SAW 디바이스, 미세 액츄에이터, 초전형 검출 소자 및 광변조기 등의 응용을 위하여 연구되어지고 있다¹⁾.

(Pb, La)(Zr, Ti)O₃(PLZT)는 Haertling 등^{2,3)}에 의하여 처음 소개되어진 PbZrO₃, PbTiO₃, La₂O₃의 고용체로서 전기 광학효과가 크고 투광성이 우수한 강유전성 bulk 세라믹으로서 연구되어 왔다. PLZT 박막은 주로 rf 스

피터링법^{4,5)}으로 제조되어 왔으나 최근들어 rf 마그네트론 스퍼터링법⁶⁻⁸⁾과 화학양론적 조성 조절이 쉽고 대면적 박막화가 유리한 졸-겔법⁹⁻¹⁴⁾이 활발히 연구되고 있다. Ishida 등^{4,15,16)}은 사파이어와 SrTiO₃ 기판위에 rf 스퍼터링법으로 PLZT 9/65/35, 0/65/35를 증착하여 각 박막의 epitaxial 성장 양상 및 박막의 전기적 특성을 관찰하였으며 Adachi 등^{6,7)}은 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 사파이어기판위에 quadratic 및 linear electro-optic 특성을 갖는 PLZT 박막을 증착하였다. 한편, Budd 등은 졸-겔 스펀 코팅법으로 PbTiO₃, PZT, PLZT 박막을 입혀 치밀한 박막화의 가능성을 보여준 바 있다¹⁷⁾.

본 연구에서는 전기광학계수가 가장 큰 PLZT(9/65/35) 조성을 선택하여 졸-겔법으로 합성하고 스펀 캐스팅법에 의하여 백금 기판위에 박막화하였으며, 열처리 조건에 따라 결정화시킨 박막의 결정학적인 구조 및 표면형상을 관찰하고 유전율 그리고 초전계수 등을 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})O₃ 즉, (PLZT 9/65/35)이었으며 이의 hydrolyzed 복합 알콕사이드 용액의 합성 및 박막화 공정은 앞서 보고한 내용과 같다¹⁸⁾. 복합 알콕사이드 용액은 2-Methoxyethanol(Aldrich)을 용매로 사용하였으며, 출발원료는 Lead acetate trihydrate(alfa), Titanium iso-propoxide(alfa) 및 Lantanium isopropoxide(alfa)를 사용하였다. 가수분해반응은 0.2 M HNO₃(merck)로 촉매작용을 미치게 하였다. 알콕사이드 복합용액 제조는 건조질소 또는 진공분위기하에서 Schlenk apparatus를 이용하였으며 모든 공정은 Budd 등이 택한 기술과 유사하였다¹⁷⁾.

PLZT 박막은 백금기판위에 스펀 캐스팅법으로 clean bench에서 형성시켰다. 3500 rpm에서 30초 동안 회전시켜 얻어진 막을 300°C에서 5분간의 열처리를 수행하는 횟수를 반복함으로써 더 입히는 방법을 사용하여 두께를 조절하였다. 5회 코팅한 경우 약 3500 Å이었으며 10회 코팅한 경우는 7500 Å이었다. PLZT 박막의 열처리온도에 따른 결정성 변화를 관찰하기 위하여 산소분위기하에서 5°C/min의 승온속도로 450, 500, 600, 700°C의 온도에서 30분 동안 열처리하였다.

2.2. 특성분석

각 온도에서 열처리된 PLZT 박막의 결정학적인 구조와 상변화를 관찰하기 위하여 Phillips사의 XRD 분석

기를 사용하였으며 열처리된 박막의 표면형상을 주사전자현미경(Akashi)으로 관찰하였다. 유전율 변화는 HP 4192A impedance analyzer를 사용하였으며, 상부전극은 진공증착법에 의하여 입혀진 알루미늄으로서 하부의 백금 기판과 함께 MIM(Metal/Insulator/Metal)구조로 측정되었다. 박막의 초전특성(pyroelectric property)은 온도를 정밀하게 측정할 수 있는 hot chamber안에 시편을 장입하고 2°C/min의 속도로 가열 및 냉각시키면서 전류의 변화를 측정하는 direct method에 의하여 초전계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 및 morphology

Fig. 1은 졸-겔법을 이용, 백금 기판위에 스펀 캐스팅 방법으로 증착한 PLZT(9/65/35) 박막의 표면 morphology를 열처리온도에 따라 나타낸 것이다. 전체적으로 균질한 박막이 얻어짐이 관찰되어지며 열처리온도가 증가함에 따라 박막의 결정립이 증대되어진다. 500°C의 열처리온도의 경우 상당히 미세하고 균질한 결정립들이 관찰되어지지만 열처리온도가 600°C로 증가함에 따라 덩어리들이 뭉쳐있는 것과 같은 모양의 부분과 그들을 둘러싸고 있는 미소한 결정립 부분으로 나뉘어지며, 온도를 700°C까지 상승하면 더욱 뚜렷한 덩어리와 약간 더 커진 주위의 미소결정립이 나타난다. 이러한 덩어리는 L.N. Chapin 등¹⁹⁾에 의하여 "Rosette" 구조로 불리우며 Zr의 함유량이 Ti보다 많은 PLZT 조성에서 나타난다는 설명과 일치한다. 이 Rosette 구조는 homogeneous하게 핵 생성되어 성장하는지 heterogeneous하게 핵생성되어 성장하는지 아직 알려지지 않고 있으며 단지 강유전성 domain을 이루고 있음은 확실하다.

이들 PLZT(9/65/35) 박막의 열처리온도에 따른 결정구조의 변화를 XRD로 분석하였으며 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2는 5회 코팅한 것이며 Fig. 3은 10회 코팅한 것으로 450°C에 열처리한 경우부터 페로브스카이트 구조의 (110) 및 (112) 피크들이 나타나기 시작함을 알 수 있다. 600°C의 열처리온도부터는 파이로크로르 상은 보이지 않고 모두 페로브스카이트상으로 전이했음을 알 수 있으며 박막의 두께가 증가함에 따라 피크의 intensity는 증가하나 피크의 분포나 위치는 변화가 없다. 600°C의 온도에서의 완전한 전이는 사파이어(110) 기판의 경우 700°C에 완전히 전이된다는 기 보고된 결과¹⁸⁾와 다르며 이것은 Pt기판이 사파이어 기판보다 PLZT 박막의 페로브스카이트 구조로의 전이를 촉진함을 의미하

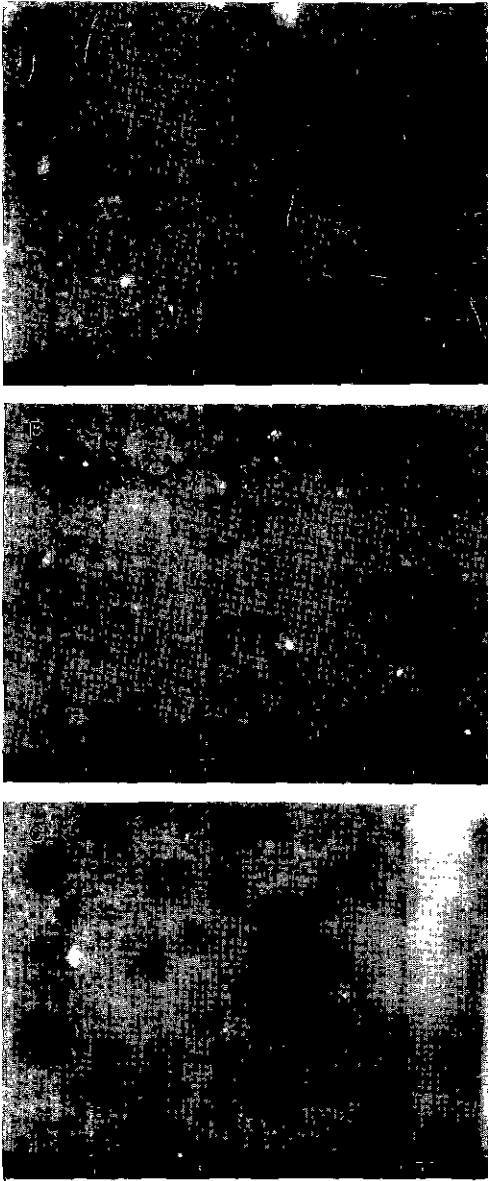


Fig. 1. SEM micrographs of the 10 times coated PLZT (9/65/35) thin films on Pt substrate with the variation of annealing temperature [(A) 500°C, (B) 600°C and (C) 700°C].

나 그 원인은 아직 알려지지 않고 있으며, BaTiO₃와 (BaSr)TiO₃ 박막의 경우 기판의 종류에 따른 결정화 양상의 변화는 이미 보고된 바 있다^{20,21}.

3.2. 전기적 특성

Fig. 4와 Fig. 5는 각각의 열처리온도에서 열처리된

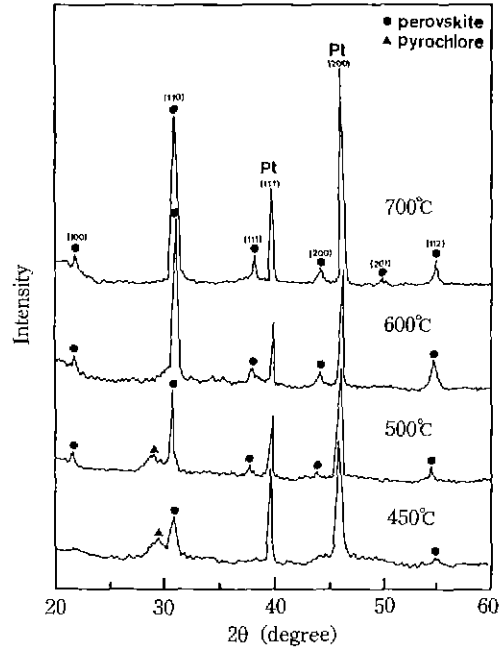


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the 5 times coated PLZT (9/65/35) thin films on Pt substrate with the variation of annealing temperature.

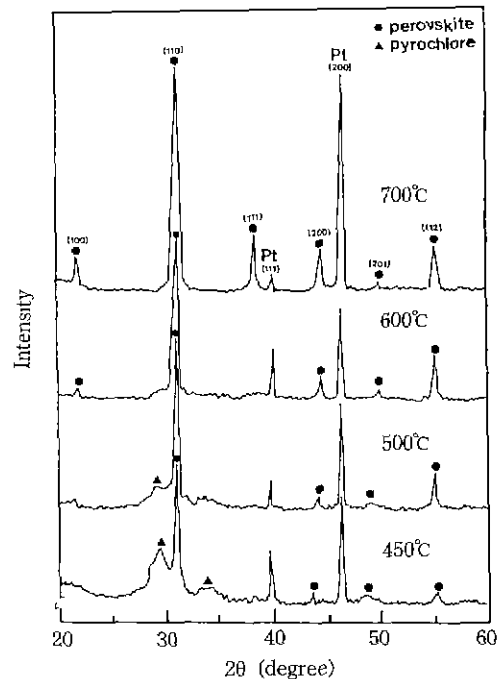


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the 10 times coated PLZT (9/65/35) thin films on Pt substrate with the variation of annealing temperature.

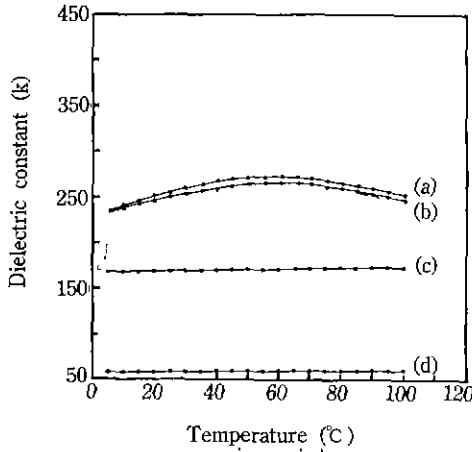


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant (k) of the 5 times coated and annealed PLZT (9/65/35) thin films on Pt substrate at (a) 700°C (b) 600°C (c) 500°C and (d) 450°C for 30 min.

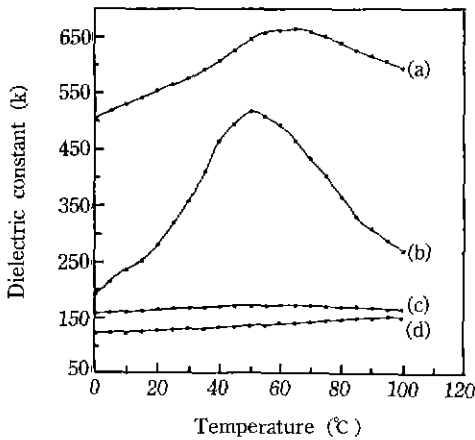


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant (k) of the 10 times coated and annealed PLZT (9/65/35) thin films on Pt substrate at (a) 700°C (b) 600°C (c) 500°C and (d) 450°C for 30 min.

PLZT(9/65/35) 박막에 대하여 1 kHz의 frequency에서 측정된 유전율(k)과 측정온도의 관계를 나타낸 것이다. 5회 코팅한 경우(Fig. 4) 유전율은 열처리온도가 증가함에 따라 전체 측정온도 범위에서 모두 증가하며 완전히 페로브스카이트상만이 존재하는 온도인 600°C와 700°C의 경우 측정온도가 50~60°C인 영역 주위에서 최대의 유전율인 250과 275 정도를 나타내면서 완만한 상승과 하강을 보인다. 10회 코팅한 경우(Fig. 5)도 열처리온도에 따른 변화는 5회 코팅한 경우와 비슷한 양상을 보이지만

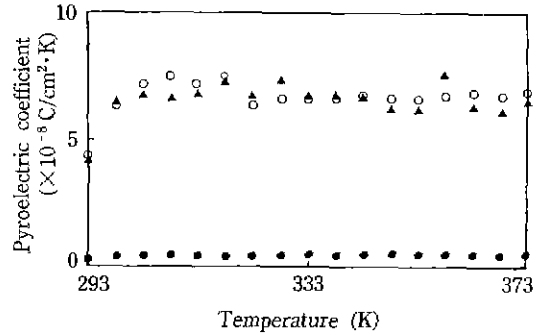


Fig. 6. The variation of pyroelectric coefficient as a function of measuring temperature in PLZT (9/65/35) films coated on Pt substrate and annealed at 500°C (●), 600°C (▲) and 700°C (○).

600°C 이상의 열처리온도의 경우의 유전율의 증가는 두드러지며 특히 측정온도에 따른 유전율의 상승과 더불어 최대점을 거쳐 하강하는 양상은 더욱 뚜렷해짐이 관찰된다. 이러한 최대점은 600°C와 700°C의 경우 각각 475와 660 정도이며, 600°C의 열처리온도의 경우 50°C 전후의 측정온도에서 발생하였으며 700°C의 열처리온도 경우는 측정온도가 60~70°C인 영역으로서 열처리온도가 증가함에 따라 증가한다. 대체로 두께가 증가할수록, 증착온도가 증가할수록 유전율의 최대점이 나타나는 온도는 약간씩 증가하며 벌크 PLZT(9/65/35) 세라믹의 Curie 온도²⁾ 90~110°C와 비교할 때 작은 경향은 있지만 줄-겔법으로 제조한 박막 PLZT(9/65/35)의 Curie 온도라 여겨진다. 이러한 경향은 Adachi 등⁶⁾이 rf-magnetron sputtering법으로 제조한 PLZT(9/65/35) 박막의 경우에 대하여 유전율 300~400, Curie 온도 240°C 정도라고 보고한 것과 유전율은 비슷하지만 Curie 온도는 상당히 차이가 난다. 즉 같은 조성의 박막일지라도 제조방법에 따라 Curie 온도가 달라짐을 의미하며 이것은 sputtering법으로 제조한 경우 제조된 박막이 증착층 음이온이나 전자에 의한 충돌 때문에 발생한 스트레스와 산소부족(oxygen deficiency) 등에 의한 nonstoichiometric 특성의 증가 때문으로 여겨진다²⁰⁾. 이와는 달리 줄-겔법으로 제조한 박막의 경우, BaTiO₃²³⁾에 대하여 알려진 바와 같이 두께의 얇음에 의해(그래서 도메인 크기가 작아져) 나타나는 유전율 감소는 비록 발생되었지만 벌크 PLZT(9/65/35)의 Curie 온도와 유사한 Curie 온도를 갖는 박막을 제조하는데 보다 안정한 방법임을 의미한다.

Fig. 6은 PLZT(9/65/35) 박막(10회 코팅)에 대하여 열처리온도 변화에 따라 초전계수(pyroelectric coefficient)

의 변화를 나타낸 것이다. 초전계수(P)는 uniform heating, constant stress 및 low electric field의 조건하에서 온도 T에 따른 분극량의 변화로 정의할 수 있다. 초전계수는 열처리온도에 따라 증가하는 경향을 보이나 완전히 페로브스카이트 구조로 전이되는 온도에 해당하는 600°C의 온도부터 급격히 증가되며 600°C와 700°C의 열처리온도에서는 커다란 변화를 보이지는 않았다. 대체로 600°C와 700°C의 열처리온도의 경우 65 nC/cm²·K의 큰 값을 보였으며 20°C와 100°C의 측정온도 구간에서 상당한 fluctuation을 나타내었다.

4. 결 론

PLZT(9/65/35) 막은 졸-겔법에 의하여 백금 기판상에 스펀 캐스팅 방법으로 입힌 후 열처리시킴으로써 균질하고 치밀한 박막이 얻어졌다. 600°C 이상의 열처리온도에서 "rosette"라 불리는 커다란 결정립과 이 결정립 주위를 둘러싸고 있는 미세 결정립으로 이루어짐이 관찰되어진다. 결정구조는 600°C 이상의 열처리온도에서 파이크로로르상은 보이지 않고 완전한 페로브스카이트 상으로 변화하였음을 알 수 있다. 유전율은 박막의 두께가 두꺼울수록 그리고 후 열처리온도가 증가할수록 증대되며, 700°C에 열처리된 5회 코팅한 박막과 10회 코팅한 박막의 유전상수는 각각 275와 660이었다. 큐리온도는 박막의 두께가 증가하고 열처리온도가 증가할수록 높은 온도쪽으로 이동되어 bulk PLZT(9/65/35) 세라믹스의 큐리온도에 근접함을 알 수 있다. 700°C에 열처리된 10회 코팅된 박막의 초전계수는 65 nC/cm²·K이었다.

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 Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1-11 (1971).
3. G.H. Haertling, "Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 303-309 (1971).
4. M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka, "Preparation and Properties of Ferroelectric PLZT Thin Film by RF Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **48**(3), 951-953 (1977).
5. T. Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Ferroelectric Properties of RF Sputtered PLZT Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(5), 897-902 (1979).
6. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, "Ferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Epitaxial Thin Films of Sapphire Grown by RF-Planar Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **60**(2), 736-741 (1986).
7. H. Adachi and K. Wasa, "Basic Thin Film Process for Perovskite Ferroelectric Materials," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**, 103-114 (1990).
8. S. Krishnakumar, S.C. Esener, C. Fan, V.H. Ozguz, M.A. Tittle, C. Cozzolino and S.H. Lee, "Characterization on Ferroelectric Thin Film PLZT (9/65/35) on R-Plane Sapphire," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**, 91-96 (1990).
9. V.K. Seth and W.A. Schulze, "Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Film and Fibers," Proc. the 1st Symp. on Integrated Ferroelectrics CMC 89 (Colorado Springs, March 31, 1989) pp. 175-184.
10. S.L. Swartz, S.J. Bright and J.R. Busch, "Sol-Gel Processing of Ferroelectric Thin Films," Pro. Symp. on Electro-Optics and Nonlinear Optics (Anaheim, CA, Oct. 31-Nov. 3, 1989) pp. 159-178.
11. R.W. Vest and J. Xu, "Preparation and Properties of PLZT Films from Metallo-Organic Precursors," *Ferroelectrics*, **93**, 21-29 (1989).
12. R.W. Vest and J. Xu, "Metallo-Organic Decomposition (MOD) Processing of Ferroelectric and Electro-Optic Films: A Review," *Ferroelectrics*, **102**, 53-68 (1990).
13. G.H. Haertling, "PLZT Thin Films Prepared from Acetate Precursors," *Ferroelectrics*, **116**, 51-63 (1991).
14. 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.
15. M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka, "Electro-Optic Effects of PLZT Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **31**(7), 433-434 (1977).
16. M. Ishida, S. Suji, K. Kimura, H. Matsunami and T. Tanaka, "Epitaxial Growth of Ferroelectric PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O₃] Thin Films," *J. Crystal Growth*, **45**, 393-398 (1978).
17. K.D. Bud, S.K. Dey and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT and PLZT Thin Films," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **36**, 107-121 (1985).
18. Y.J. Oh, J.G. Kim, G.T. Joo, S.H. Hyun and H.J. Jung, "Ferroelectric PLZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Route," *Kor. J. Ceram. Soc.*, **29**(11), 870-876 (1992).
19. L.N. Chapin and S.A. Myers, "Microstructure Characterization of Ferroelectric Thin Films and in Non-volatile Memories-Optical and Scanning Electron Microscopy," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**, 153-158 (1990).
20. Y. Shintani and O. Tada, "Preparation of Thin BaTiO₃ Films by dc Diode Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **41**(6),

- 2376-2380 (1970).
21. T.S. Kim, M.H. Oh and C.H. Kim, "Influences of Indium Tin Oxide Layer on the Properties of RF Magnetron-Sputtered (BaSr)TiO₃ Thin Films on Indium Tin Oxide-Coated Glass Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(6A), 2837 (1993).
 22. S. Nomura, "On a Change of Dielectric Property of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Ceramics due to the Thermal Treatment," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**, 803-804 (1956).
 23. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58**(4), 1619-1625 (1985).