

## Sol-gel법에 의한 반강유전성 PbZrO<sub>3</sub> 박막 제작에 관한 연구

전기범 · 배세환

동아대학교 물리학과, 부산 604-714

(1998년 11월 26일 받음)

이 연구의 목적은 lead zirconate 박막을 sol-gel법으로 제작하는데 있어 Pb와 Zr의 혼합비에 따라 결정의 형성에 있어서 변화와 이에 따른 결정의 성장 선호 방향을 조사하였다. 기판으로는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si를 사용하였으며, 결정 형성을 위한 온도는 800°C로 1분간 유지하였다. Pb가 부족할 경우는 <221>방향으로의 성장이 두드러지고, Pb가 화학당량적 비를 만족한 이후는 <100>와 <221>이 같이 성장하게 된다. 그러나 이들은 모두 반강유전체로서의 특성을 나타내지만 뚜렷한 domain switching을 나타내지는 않는다.

### A Study of Preparation of Antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> Thin Films by Sol-Gel Processing

Jeon Kie-Beom, Bae Se-Hwan

Dep. Phys. Dong-A University, Busan 604-714

(Received 26 November 1998)

The purpose of this study, when one prepared lead zirconate thin films by sol-gel method, was to find the preferred direction of crystal growth and dielectric characteristics for ratio of Pb and Zr. We used the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate, and annealing condition was 800°C for 1minute.

When Pb was deficient, preferred direction was <221>. And when it was stoichiometric ratio, they were grown <200> and <221> direction. But they have antiferroelectric properties, they don't appear distinct domain switching.

#### I. 서론

Lead Zirconate (PbZrO<sub>3</sub>, 이하 PZ)는 1951년 E. Sawaguchi등<sup>[1]</sup>에 의해 처음 반강유전체임이 밝혀졌으며, 1957년 Jona등<sup>[2]</sup>이 실온에서 X-ray와 neutron diffraction을 통해 구조해석과 반강유전성을 나타

내는 이온들의 움직임을 밝혔다. 이 물질의 응용은 전기장을 인가하여 강유전성과 반강유전성간의 변태를 이용한 스위칭소자, 에너지 변환소자 및 강제 변태에 따른 기계적 왜형 등에 이용되며 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>[3]</sup> 한편 산업의 발달과 더불어 소형화가 추진되면서 유전적 물질의 박막에 많은

관심을 갖게되고, 따라서 유전적 물질의 박막 제조 기법도 다양해졌다. 유전적 물질의 박막 제조에는 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), RF magnetron sputtering<sup>[4]</sup>, thermal evaporation, electron beam deposition, ion cluster beam deposition(ICBD), laser ablation<sup>[5]</sup>, sol-gel 법 등의 여러 가지 기술들이 이용되고 있다. 이러한 기술로 유전체 박막을 만들 때 기관으로는 단결정 유전체, 단결정 실리콘, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 여러 가지가 사용되고, 이렇게 제작된 박막은 그들의 유전적 성질에 따라 압전체, 전기광학소자, 광변조소자, 마이크로모터, 마이크로액츄에이터 등 여러 분야에 이용되고 있다.

이에 따라 반강유전체인 PZ도 박막화하려는 시도가 나타나면서 최근에는 MOCVD법으로는 G. R. Bai<sup>[6]</sup> 등이 처음으로 epitaxial 박막을 제작하였다. 본 연구에서는 박막 제작을 위하여 화학당량론적 제어가 쉬우며 저렴한 장비 가격 등의 잇점이 있는 sol-gel 법으로 박막을 만들었는데, 박막 제작 과정에서는 일반적으로 행하여 오던 가수 분해 과정을 생략하여 그 제조공정을 단순화하였다. 그리고 Pb와 Zr의 혼합비에 따른 박막을 형성하였으며, 이력곡선을 측정하여 반강유전성을 갖는 PZ 박막 형성의 최적 조건을 조사하였다.

## II. 실험

sol-gel 법으로 PbZrO<sub>3</sub> 박막을 만들기 위한 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 그림에서처럼 제조공정 순서는 Lead acetate trihydrate(Aldrich 99%) 2.3g을 125℃에서 2시간동안 가열하여 수분을 제거한 후 2-Methoxyethanol(Aldrich 99.8%) 9mL을 넣어 125℃에서 12시간 증류와 환류를 반복였다. 그리고 Zirconium butoxide (Aldrich 80wt%)를 Pb와 Zr의 mol비가 1:0.8, 1:1, 1:1.2가 되도록 칭량하여 2-Methoxyethanol에 섞어 12시간동안 증류와 환류를 계속하였다. 이렇게 하여 완성된 PZ 혼합용액에 Formamide 4vol%를 첨가하여 실험에 사용할 PZ 전구체 용액을 만들었다. 다음 과정으로 이 용액을 spin coater를 사용하여 기관(Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si)

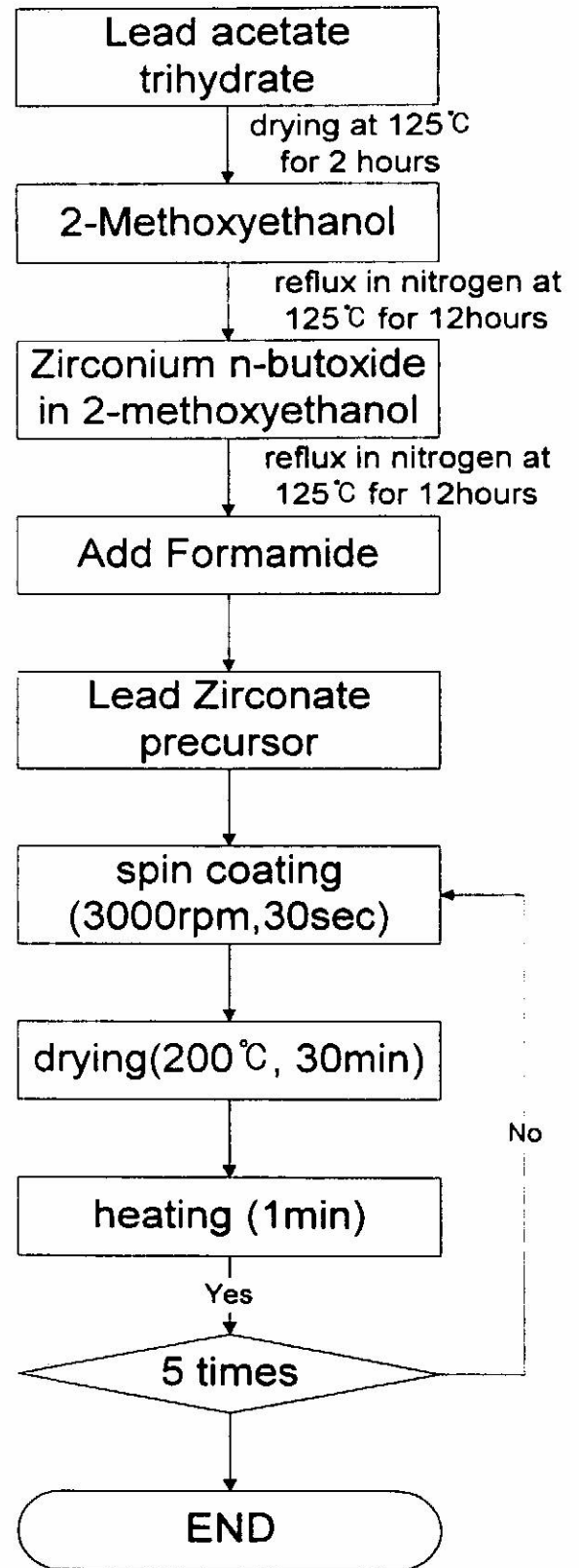


그림 1. 전구체 및 박막 제작 공정

위에 도포하였다. 이때 기관의 회전 속력은 3000rpm으로하고 회전 시간은 30초간 유지하였다. 기관 위에 용액을 도포한 후 유기용매를 없애기 위하여 200℃에서 30분동안 건조시켰으며, 온도 조건에 따른 박막 상태를 일기위해 600℃, 700℃, 800℃의 3가지 온도에서 후열처리 하였다. 이 과정을 매 도포 때마다 반복 실행하였고, 필요로 하는 두께의 박막을 얻기까지 수회 실시하였다. 그림 2는 박막의 반강유전성을 알아보기 위하여 만들어진 시료의 구조단면도이다. 실험을 위한 전극은 금(Au)을 가열증착법으로 증착하여 평판형 캐패시터를 구성하였다.

제작된 박막의 구조는 XRD(Philips X'pert)측정으로 확인하였고, Pb와 Zr의 혼합 몰비에 따라 결정화되는 과정을 알아보았다. 이 때 XRD의 power는 40kV, 50mA이었으며, X선은 Cu K (= $1.5405 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. 또한 입사각을 1°로 하고 scan step을 0.05° 간격으로 하였으며, 10° ~ 60°의 범위에서 측정하였다. 이 결과 800℃ 온도에서 후열처리한 시료가 가장 양호하였다. 따라서 물성실험은 이 조건의 시료를 사용하였다.

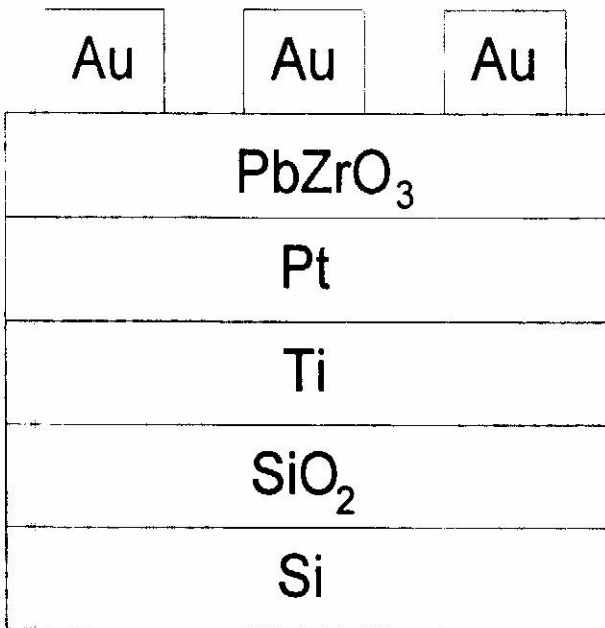


그림2. 시료의 단면도

시료의 유전적 성질을 알아보기 위하여 평판형 축전기를 형성하고 있는 시료를 RT66A에 의해 인가된 전압에 따라 분극을 조사하였다.

### III. 결과 및 논의

그림 3은 Pt coated Si 기관 위에 Pb와 Zr의 몰비에 따른 PZ의 sol을 coating하고 800℃에서 열처리한 결과를 XRD로 관찰한 것이다. Pb에 대한 Zr의 양의 변화에 따른 결정상을 보면 Zr이 Pb보다 많은 경우나 적은 경우 모두 perovskite 상을 얻을 수 있으나, 박막의 형성에 있어서 결정의 성장방향의 차이를 나타낸다. Zr을 풍부하게 섞었을 경우 (221)면의 방향으로의 성장이 두드러지게 나타나지만, Zr이 Pb의 양보다 적을 때는 (200)면 방향의 성장이 상대적으로 많아지게 되고, Pb와 Zr의 양이

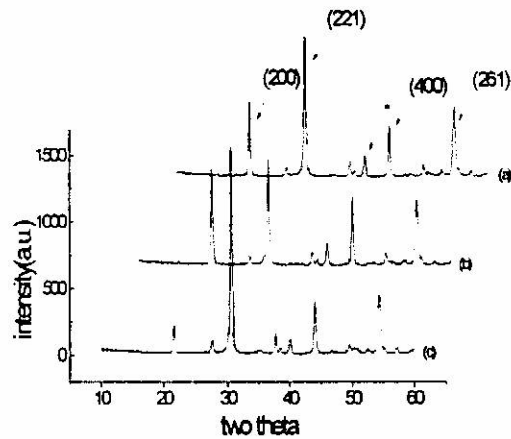


그림 3. Pt coated 기관위에 증착한 PbZrO<sub>3</sub>박막의 XRD 측정 data

- (a) Pb:Zr=1:0.8, (b) Pb:Zr=1:1
- (c) Pb:Zr=1:1.2 \*는 Pt의 peak임.

화학당량적으로 같을 때가 (200)면 방향의 성장이 다른 조건 때보다 가장 많음을 나타내고 있다. 이는 Pb와 Zr의 결합에서 Pb의 증발에 의하여 나타나는 결과로 해석된다.

그림 4는 Pb와 Zr의 혼합비에 따른 PZ박막의 P-E 이력특성을 나타낸다. 전체적으로 Pb의 양이 적어짐에 따라 포화분극량이 적어짐을 알 수 있다. 또한 그림 (c)에서는 시료가 극성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 반평행 상태에 있는 Pb ion의

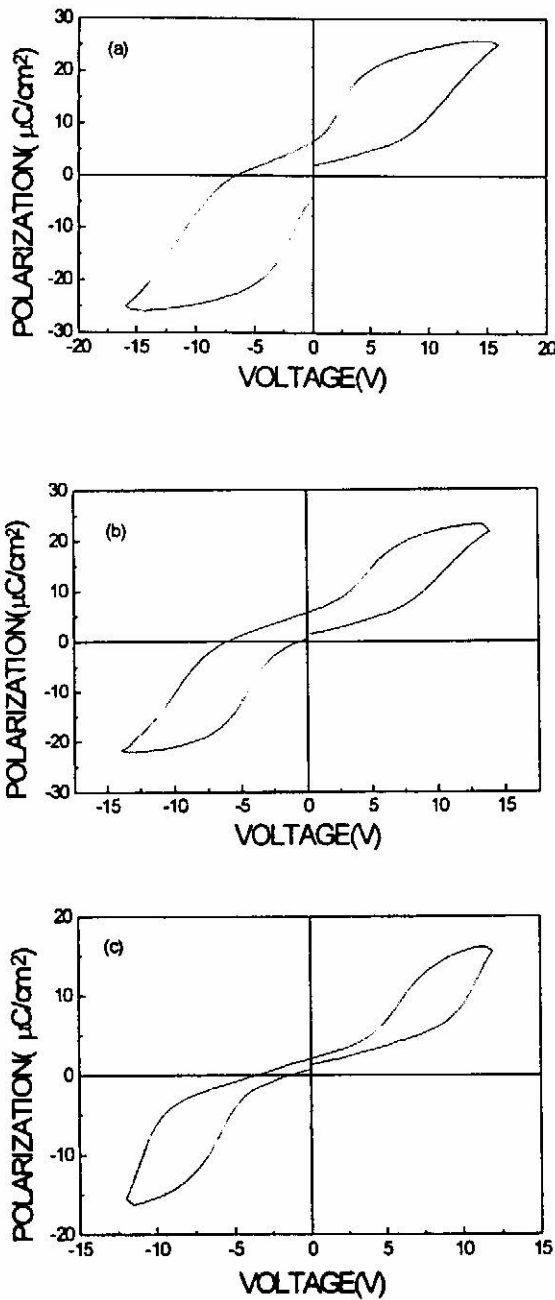


그림 4. PbZrO<sub>3</sub> 박막의 이력 곡선  
(a)Pb:Zr=1:0.8, (b)Pb:Zr=1:1, (c)Pb:Zr=1:1.2

배열에 의하여 반강유전성을 나타내는데 그림 (a), (b)와 비교해 보면 부분적으로 Pb ion의 부족에 의하여 나타난다고 볼 수 있다.

그림 5는 Pb와 Zr의 혼합비율에 따른 PZ박막의 C-V 측정 결과이다. PZ는 Pb ion이 <110> 방향으로 반평행을 이루고 있으나 본 시료는 주 방향이 <100>와 의 방향을 이루고 있는 경향이 있다. Pb가 부

족한 경우에는 주 성장 방향이 이지만 Pb가 충분하거나 화학당량적비를 이루면 <100> 방향으로의 성장이 증가하여 방향과 비슷한 분포를 이루게 된다.

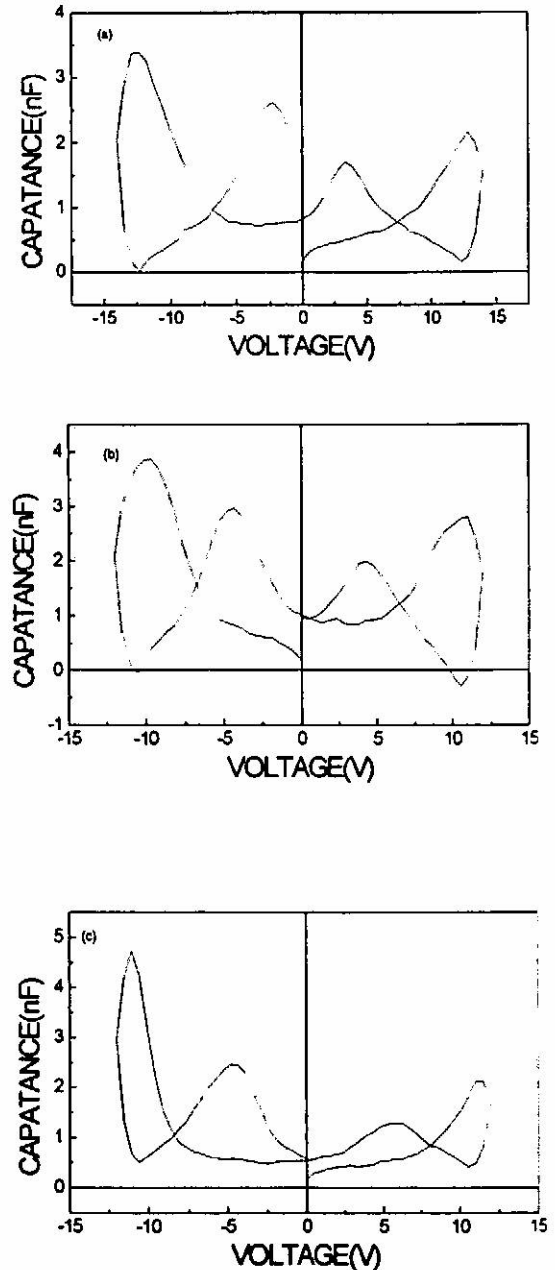


그림 5. PbZrO<sub>3</sub> 박막의 C-V 특성 곡선  
(a)Pb:Zr=1:0.8, (b)Pb:Zr=1:1, (c)Pb:Zr=1:1.2

따라서 전기장의 방향과 이들 분극의 방향이 경사를 이루고 있음에 따라 잔류 분극이 나타나게 되며, C-V곡선에서 뚜렷한 domain switching이 잘

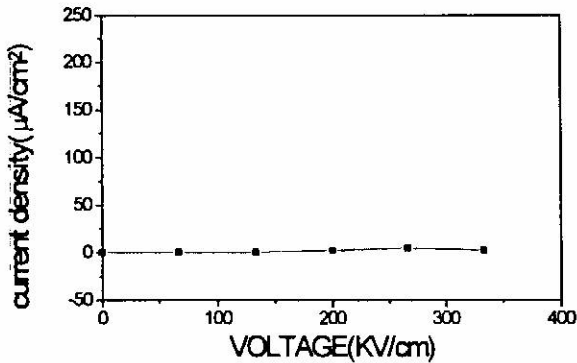


그림 6. Pb:Zr=1:1.2의 PbZrO<sub>3</sub> 박막의 I-V특성

나타나지 않게 된다.

그림 6은 Pb:Zr=1:0.8로 혼합한 용액으로 제작된 박막의 I-V특성을 나타낸 것이다. 그림에서 구한 이 박막의 누설전류밀도는 약 300KV/cm에 대하여  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다.

#### IV. 결론

Sol-Gel 법으로 박막을 제작할 때 전구체를 만드는 과정에서 가수분해를 하지 않고도 양호한 박막을 얻을 수 있었으며, 박막을 결정화하기 위한 열처리 온도는 800°C가 가장 적절했으며, 이때 Pb와

Zr의 혼합비에 따라 결정의 성장 선호 방향이 다소 차이가 나타났다. Pb의 양이 부족할 경우는 방향으로의 성장이 두드러지지만 화학당량적비를 충족시키면 <100>의 방향으로 성장이 방향과 비슷하게 성장하는 특성을 나타낸다. 그러나 이들은 모두 반강유전체로서의 쌍이력곡선을 나타낸다. 따라서 Pb의 양을 조절함에 따라 특정 방향으로의 성장을 촉진시킬 수 있는 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- [1] E. Sawaguchi, H. Maniwa and S. Hoshino Phys. Rev. 83, 1078(1951).
- [2] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinski, Phys. Rev. 105(3), 849(1957).
- [3] 압전세라믹스 박창업 저 김영출판사.
- [4] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, Ferroelectrics 51, 93(1983).
- [5] T. Imai, M. Okuyama and Y. Hamakawa, Japan J. Appl. Phys. 30, 2163(1991).
- [6] G. R. Bai, H. L. M. Chang, D. J. Lam, and Y. Gao Appl. Phys. Lett. 62(15), 1754(1993).