

## Effects of seeding layers on electrical properties of PLZT thin films prepared by sol-gel method

Jin-Hong Lee and Byung-Ok Park

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

(Received January 25, 2000)

**Abstract**  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  thin films were prepared on ITO-coated glass by spin-coating. As  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$  thin films were used as seeding layers, formation temperature of perovskite was reduced and the "rosette" structure was disappeared. PLZT thin films with a seeding layer of 40 nm thick showed a (100) preferred orientation and better dielectric and ferroelectric properties.

## Seeding층이 sol-gel법에 의한 PLZT 박막의 제조시 전기적 특성에 미치는 영향

이진홍, 박병옥

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2000년 1월 25일 접수)

**요 약**  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  박막을 spin-coating법으로 ITO-coated glass 위에 제조하였다.  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$  박막을 seeding층으로 사용함으로써 단일 perovskite상 형성온도를 낮추었으며 "rosette" 구조가 사라짐을 볼 수 있다. Seeding층의 두께가 40 nm인 경우 (100) 우선배향을 하였으며 이때의 유전상수와 유전손실 값 및 잔류분극( $P_r$ )과 항전계( $E_c$ ) 값의 측정결과 전기적 특성이 개선되어졌음을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

최근 과학 기술의 발전으로 많은 물질들의 합성 및 원하는 형태로의 제조가 가능하게 되었으며 이로 인하여 여러 산업들이 발전하게 되었다. 그 중 대표적인 것이 박막 분야로서 전자, 정보 산업 기기의 소형화, 고성능화 추세에 따라 전자 소재들도 소형화, 신기능화에 많이 응용되고 있다. 예를 들면 높은 유전상수 값을 이용한 DRAM(dynamic random access memory), 큰 잔류분극을 이용한 비휘발성 메모리 소자(NVRAM, nonvolatile random access memory), 높은 초전 특성을 이용한 적외선 센서(infrared sensor), 압전 특성을 이용한 표면 탄성과 소자(surface acoustic wave filter) 및 투광성을 이용한 electro-optic 소자 등에 이용된다. 이와 같은 요구에 부응하는 전자 재료로서 강유전성 박막의 중요성이 부각되고 있다[1-3].

$(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  박막은 압전성(piezoelectric), 초전성(pyroelectric), 강유전성(ferroelectric), 광전성(electro-optic) 등 여러 특성을 보이며 특히 투광성이 좋고 조성의 변화에 따라 다양한 광전 특성을 나타내어 광서터, 광변조기, color filter, display, image storage device 등에

응용이 가능하다[4]. 강유전성 박막의 제조방법으로는 크게 물리적 방법과 화학적 방법이 있는데, 현재 가장 중점적으로 이용되는 방법으로는 rf-sputtering[5], CVD(chemical vapor deposition)[6], laser ablation[7], sol-gel[8]법 등이 있다. 이중 sol-gel법은 화학 조성을 맞추기가 용이하고 저온 소성이 가능하며 복잡한 장치가 필요 없이 적은 비용이 들며 넓은 면적에 균일한 막을 얻을 수 있고 또한 광학용으로 이용하기 위해 곡률이 있는 기판에도 코팅을 할 수 있는 장점이 있다.

본 실험에서는 sol-gel법에 의하여  $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  [이하 PLZT] 박막을 제조하였다. 그리고 seeding층으로 사용할  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{TiO}_3$  [이하 PLT] 용액도 sol-gel법으로 제조하였다. Seeding층을 가진 PLZT 박막은 먼저 PLT 박막으로 seeding층을 제조한 후, 이 seeding층 위에 PLZT 박막을 형성시켜 제조하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 에 La를 9 mol% 도핑한

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  ( $x = 0.09$ ,  $y = 0.65$ ) 박막을 제조하기 위해 출발물질로 Pb acetate trihydrate  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 와 La acetate hydrate  $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , Ti i-propoxide, Zr n-propoxide를 사용하였으며 용매로는 2-methoxyethanol과 n-propanol을 사용하였다. 그리고 chelating agent로 ethylacetoacetate(EAcAc)를 사용하였으며, 부분 가수분해를 위해 물을 첨가하였다. 그리고 박막의 균열 방지를 위해 DCCA(Drying Control Chemical Additive)인 Ethylene Glycol을 첨가하여 최종적으로 0.3 M PLZT stock solution을 제조하였다.

Seeding층으로 사용할  $\text{PbTiO}_3$ 에 La을 10 mol% 도핑한  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  ( $x = 0.1$ )를 만들기 위해 PLZT stock solution을 제조할 때와 같은 방법으로 PLT stock solution을 제조하였다.

PLZT 박막을 제조하기 위해 ITO-coated glass 기판 위에 PLZT stock solution을 적하시킨 다음 1분간 wetting 한 후 spin coater로 3000 rpm에서 30초간 회전시켜 코팅을 하였다. 건조는 350°C의 hot plate에서 각각 5분간 행하여 잔존 유기물을 최대한 제거하였고 원하는 두께의 박막을 얻기 위하여 이러한 공정을 반복하여 다층코팅을 하였다. 이런 방법으로 7회 코팅하여 약 350 nm 두께를 얻었다. 열처리 방법으로는 공기 중에서 직접삽입법(direct insertion method)을 행하였다. 그리고 seeding층의 제조는 PLT stock solution을 ITO-coated glass에 적하한 후 spin coater를 이용하여 비정질 막을 제조한 후 350°C에서 5분간 건조 및 600°C에서 30분간 열처리 공정을 통하여 얻었으며 두께를 다르게 하기 위해 용액의 농도가 각각 0.15 M과 0.3 M인 PLT stock solution을 사용하였다.

박막의 결정화 거동 및 배향성은 XRD(Mac science社, M03-XHF)를 사용하여 관찰하였으며 박막의 두께 측정 및 표면의 미세구조는 SEM(JEOL社, JSM-5400)으로 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 상부전극으로 aluminum(dot size = 1 mm $\Phi$ )를 증착하여 측정하였다. HP 4194A impedance analyzer를 이용하여 유전상수 및 유전손실 값을 측정하였고, RT66A를 이용하여 얻은 P-E hysteresis loop로부터 잔류분극( $P_r$ ) 및 항전계( $E_c$ ) 값을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PLZT 박막을 각 온도에서 30분간 열처리하여 상 생성 변화를 XRD로 관찰한 결과이다. 600°C에서부터 perovskite상이 나타나기 시작하여 온도가 증가함에 따라 perovskite peak의 강도가 커짐을 볼 수 있으나, 700°C까지 pyrochlore상(220)이 존재함으로 단일 perovskite상

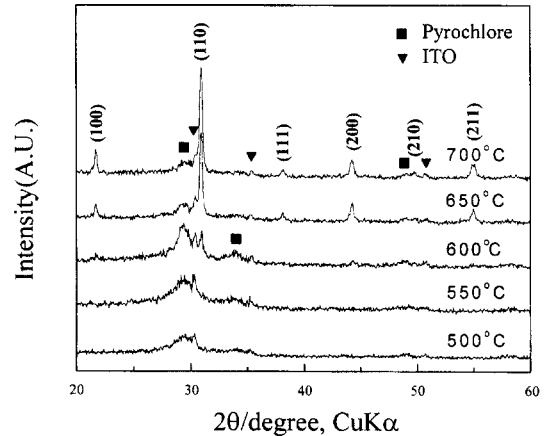


Fig. 1. XRD patterns of PLZT thin films annealed at various temperature for 30 min.



Fig. 2. SEM image of PLZT thin film annealed at 650°C for 30 min.

을 얻을 수 없었고 random하게 배향됨을 볼 수 있었다.

Fig. 2는 650°C에서 30분간 열처리한 PLZT 박막의 표면 SEM 결과이다. 표면은 “rosette”이라 불리는 등근 표면구조(약 3  $\mu\text{m}\Phi$ )와 matrix 부분으로 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 “rosette” 구조는 sol-gel 방법으로 PLZT 뿐만 아니라 PZT 박막을 제조하였을 경우에도 많이 나타나는 것으로 perovskite상을 가지고 있으며, matrix 구조는 Pb가 부족한 pyrochlore상을 가진 것으로 알려져 있다[9-10].

PLZT 박막에서 단일 perovskite상을 얻기 위하여 Zr/Ti 비가 높아질수록 더 높은 온도에서의 열처리가 요구된다. Zr/Ti = 65/35인 경우는 고온의 열처리가 요구되고 이와 같은 열처리로 인하여 ITO-coated glass의 warpage 현상이 일어나므로 저온에서 단일 perovskite상이 생성되는 PLT를 seeding층으로 사용하여 단일 perovskite상 생성 온도를 낮추고 우선배향을 갖는 박막을 형성하려고 하였다.

Fig. 3은 seeding층으로 사용될 PLT 박막을 두께에 따

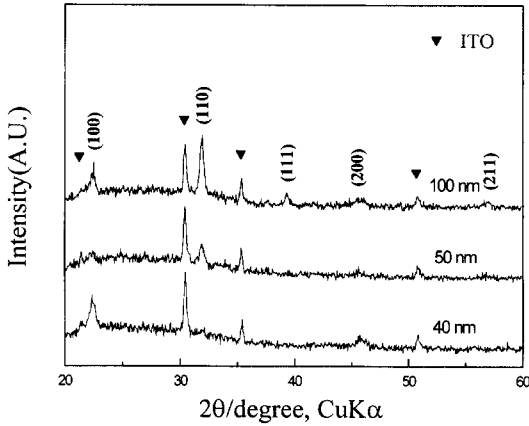


Fig. 3. XRD patterns of PLT films deposited at a different thickness at 600°C for 30 min.

라 나타낸 XRD 결과이다. 두께가 40 nm인 경우는 (100) 우선배향을 하였으며, 50 nm 이상인 경우는 random하게 배향되었다. 두께가 얇을수록 제한적 효과와 같은 박막 두께의 효과는 증가한다. 이 효과는 핵 성장 방향에 영향을 끼칠 것이고 박막의 배향성은 두께에 따라 변할 것이다. 박막이 두꺼울수록, 제한적 효과는 감소하여 핵 성장 방향이 기판의 표면에 평행하거나 또는 수직하게 되며, 핵 성장 방향이 다른 핵들의 수가 증가하여 배향성이 random하게 될 것이다[11]. 그리고 두께가 두꺼울수록 perovskite상 peak의 강도가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 두께가 다른 seeding층을 갖는 PLZT 박막을

각 온도에서 30분간 열처리하여 상 생성 변화를 XRD로 관찰한 결과이다. Seeding층의 두께가 40 nm인 경우(a)와 50 nm인 경우(b)는 Fig. 1에서 본 seeding층이 없는 경우보다 낮은 온도인 500°C와 450°C에서 각각 perovskite상이 나타나기 시작하여 650°C에서 단일 perovskite상을 얻었다. 이는 이미 생성된 PLT의 핵이 PLZT의 핵 생성에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 주었기 때문으로 생각되어진다. 그리고 seeding층인 PLT 박막의 두께에 따른 배향성이 PLZT 박막의 배향성에 영향을 주었음을 볼 수 있다. 즉, 40 nm인 경우(a)는 seeding층이 없는 경우와 50 nm인 경우와는 다르게 (100) 우선배향을 하였음을 볼 수 있다. 이는 Lee[11]와 Hirano[12] 등이 보고한 것과 비교해 볼 때 seeding층의 두께에서는 차이가 있으나 비슷한 결과를 나타낸다.

Fig. 5는 두께가 다른 seeding층을 갖는 PLZT 박막을 650°C에서 30분간 열처리한 표면 SEM 결과이다. Seeding층을 갖지 않은 경우의 구조와는 다르게 seeding층을 가진 (a)와 (b)의 경우는 seeding층의 두께와 상관없이 “rosette”이 없어졌고, 평활한 표면을 가짐을 볼 수 있다. 이는 PLT 박막의 seeding층이 PLZT 박막의 구조에 영향을 준 것으로 생각되어진다.

Fig. 6은 650°C에서 30분간 열처리한 박막에 상부전극으로 aluminum을 증착하여 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실 값의 변화를 측정한 결과이다. 세 종류의 박막 모두 주파수가 높아짐에 따라 유전상수 값들은 낮아지고, 유전손실 값은 높아짐을 볼 수 있다. MPB 근처의 PLZT 조성에서의 분극 switching은 90° domain process에 의

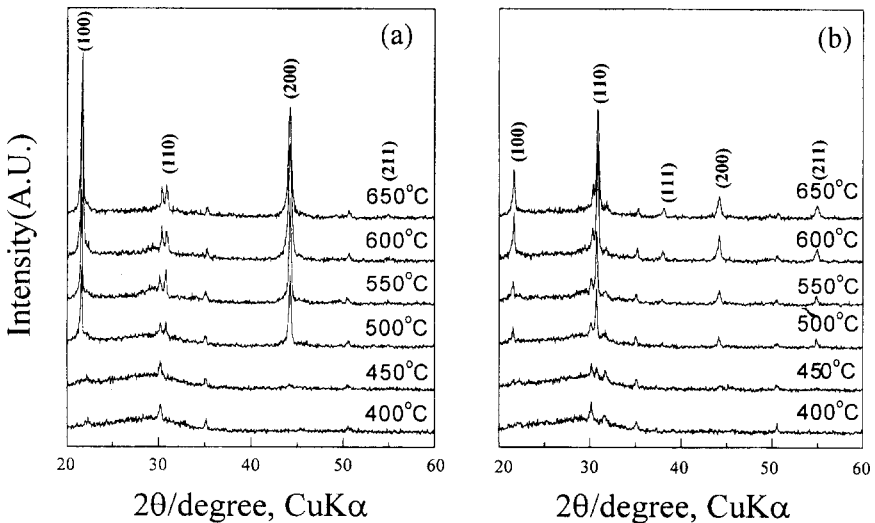


Fig. 4. XRD patterns of PLZT thin films annealed at various temperature for 30 min ((a) PLZT/PLT (40 min)/ITO/Glass and (b) PLZT/PLT (50 min)/ITO/Glass).

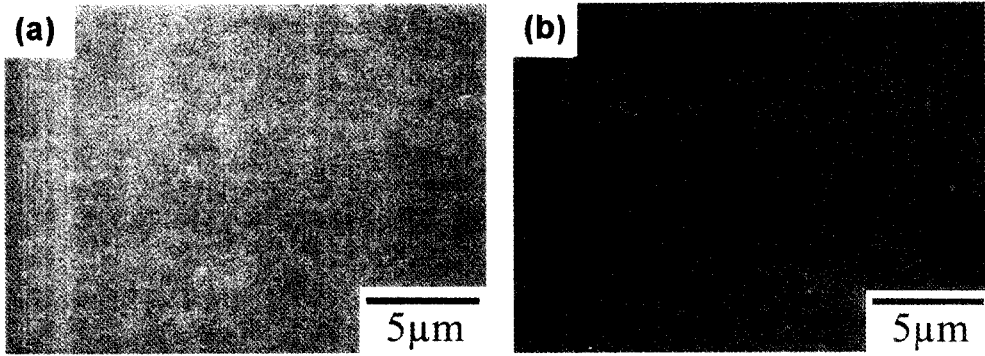


Fig. 5. SEM images of PLZT thin films annealed at 650°C for 30 min (a) PLZT/PLT (40 nm)/ITO/Glass and (b) PLZT/PLT (50 nm)/ITO/Glass).

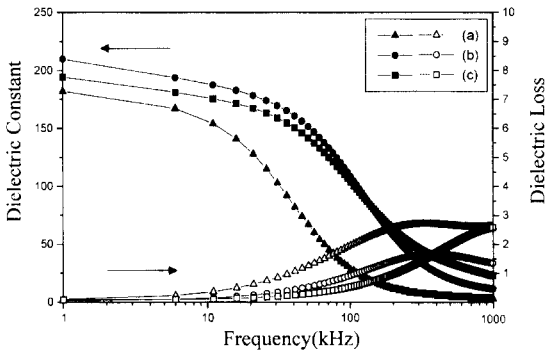


Fig. 6. Dielectric constant and loss factor vs. Frequency characteristics of PLZT thin films annealed at 650°C for 30 min ((a) PLZT/ITO/Glass, (b) PLZT/PLT (40 nm)/ITO/Glass and (c) PLZT/PLT (50 nm)/ITO/Glass).

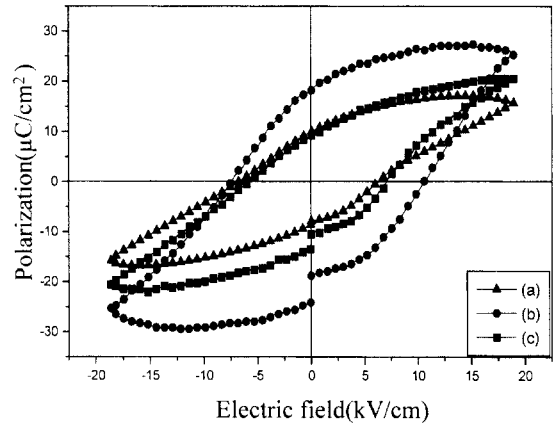


Fig. 7. P-E hysteresis loops of PLZT thin films annealed at 650°C for 30 min ((a) PLZT/ITO/Glass, (b) PLZT/PLT (40 nm)/ITO/Glass and (c) PLZT/PLT (50 nm)/ITO/Glass).

해 크게 영향을 받고, 정방정 PLZT의 자발분극 방향은 (001)이다. PLZT의 유전특성은 자발분극 방향에 수직으로 적용되는 전기장을 가질 때 좋아짐으로 random한 경우보다는 (100) 우선배향을 한 경우가 좋아진 것으로 생각되어진다. 1 kHz에서 seeding층이 없는 박막과 seeding층의 두께가 40 nm, 50 nm인 박막의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 182, 0.1006과 209.98, 0.0713 그리고 194.25, 0.0932로 seeding층이 없는 것보다는 있는 박막이, 그리고 random하게 배향된 것보다 (100) 우선배향한 박막이 유전특성이 좋아짐을 알 수 있다[13]. 약 10 kHz에서부터 유전상수와 유전손실 값의 급격한 변화는 ITO-coated glass 기판의 conduction mechanism[14]으로 설명이 가능한데, 고온 열처리시 ITO-coated glass 기판의 warpage 현상과 SnO<sub>2</sub>가 grain boundary에 segregation되어 mobility가 감소됨으로써 electrical conduction을 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 잔류분극(P<sub>r</sub>) 및 항전계(E<sub>c</sub>) 값을 알아보기 위

해 측정된 P-E hysteresis loop를 나타낸 것이다. 최대 전압을 ±19 V로 인가하였을 경우 seeding층을 가지지 않은 박막의 잔류분극(P<sub>r</sub>) 및 항전계(E<sub>c</sub>) 값은 10.013 μC/cm<sup>2</sup>, 182.19 kV/cm이고, seeding층의 두께가 40 nm와 50 nm인 경우의 잔류분극(P<sub>r</sub>) 및 항전계(E<sub>c</sub>) 값은 각각 18.2 μC/cm<sup>2</sup>, 272.3 kV/cm와 9.3 μC/cm<sup>2</sup>, 180.2 kV/cm이다. 잔류분극(P<sub>r</sub>) 값도 random하게 배향된 경우보다는 (100) 우선배향한 경우가 보다 좋은 결과를 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

PLZT 박막 제조에 있어서 PLT 박막을 seeding층으로 사용하였을 때 seeding층의 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. Seeding층의 사용으로 단일 pero-

vskite상 형성 온도를 낮출 수 있었으며, “rosette” 구조가 사라짐을 볼 수 있었다. Seeding층의 두께에 따라 배향성이 달라짐을 볼 수 있는데, seeding층의 두께가 40 nm인 경우는 (100) 우선배향을 하였으며, 50 nm일 때는 random하게 배향을 하였다. Seeding층이 있는 경우가 seeding층이 없는 경우보다 다소 전기적 특성이 향상되었고, seeding층의 두께가 40 nm인 경우의 유전상수와 유전손실 (1 kHz), 진류분극, 항전계(19 V) 값은 209.98와 0.0713, 18.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 272.3 kV/cm로 50 nm인 경우와는 다르게 (100) 우선배향으로 인하여 전기적 특성이 향상되었음을 볼 수 있다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Ohing, The Materials Science of Thin Films, Academic Press., INC. (1992).
- [ 2 ] N.D. Chen, K.R. Udayakumar, C.J. Gaskey and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2189.
- [ 3 ] M. Sayer, C.V.R. Vasant Kumar, D. Barrow, L. Zou and D.T. Amm, Mat. Res. Soc. Pro. 243 (1992) 39.
- [ 4 ] G.H. Heartling, Ferroelectrics 75 (1987) 25.
- [ 5 ] K. Wasa, Y. Hamed, T. Satoh, H. Apachi, S. Hayashi and K. Setsune, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5132.
- [ 6 ] C.S. Hwang and H.J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 329.
- [ 7 ] B.W. Lee, L.P. Cook, P.K. Scheneck, W. Wang Ng and C.K. Chiang, J. Mater. Res. 12 (1997) 509.
- [ 8 ] K.G. Brooks, J.M. Reaney, R. Klissurska and N. Setter, J. Mater. Res. 12 (1997) 509.
- [ 9 ] T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki, T. Yonezawa, K. Ogi, K. Sameshima, K. Hoshihara, Y. Nakao and A. Kamisawa, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5196.
- [ 10 ] B.A. Tuttle, D.H. Doughty and S.L. Martinez, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1455.
- [ 11 ] J.S. Lee, C.J. Kim, D.S. Yoon, W.J. Lee and K.S. No, Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1 34 4A (1995) 1947.
- [ 12 ] T. Hirano, H. Kawai, H. Suzuki, S. Kaneko and T. Wada, Korean. J. ceram. 5 [1] (1999) 50.
- [ 13 ] C.J. Kim, D.S. Yoon, J.S. Lee and C.G. Choi, J. Appl. Phys. Vol. 76, No. 11 (1994) 7478.
- [ 14 ] N.M. Tallan, Electrical Conductivity in Ceramics and Glass (1983) 463.