

## Preparation of $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x/4}O_3$ thin films by a sol-gel method using a polypropanediol

Tae Heui Kim<sup>†</sup>, Kyung Bong Park and Chan Kyu Kim

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received May 14, 2002)

(Accepted May 30, 2002)

**Abstract** The PLZT ( $x/50/50$ ,  $x = 1, 2, 5, 7$ ) thin films have been prepared by a sol-gel method using polypropanediol as a solvent, and their dielectric properties have been investigated. The prepared sol was coated 10 times on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si wafer. After post-annealing at 560~600°C for 10 min, the 600 nm-thick PLZT ( $x/50/50$ ) thin films were formed with pure perovskite phase. Grain size of the PLZT ( $x/50/50$ ) thin films was increased with increasing the amount of La. For all the compositions, dielectric properties such as dielectric constant and remnant polarization were enhanced with increasing annealing temperatures. As the amount of La was increased, the remnant polarization, coercive field and dielectric constant of the PLZT ( $x/50/50$ ) thin films fired at 600°C were decreased.

**Key words**  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x/4}O_3$ , Perovskite, Dielectric constant, Polypropanediol, Sol-gel

## Polypropanediol을 이용한 sol-gel법에 의한 $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x/4}O_3$ 박막의 제조

김태희<sup>†</sup>, 박경봉, 김찬규

안동대학교 신소재공학부, 안동, 760-749

(2002년 5월 14일 접수)

(2002년 5월 30일 심사완료)

**요약** 용매제로서 polypropanediol을 사용한 sol-gel법으로, La의 함량을 1, 2, 5, 7 mol%로 변화시킨 PLZT( $x/50/50$ ) 박막을 제조하고 La 함량에 따른 유전특성의 변화를 연구하였다. 제조한 sol을 사용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 위에 10회 코팅한 후, 560~600°C까지 10분간 열처리하여 600 nm 두께의 박막을 얻을 수 있었다. 560°C 이상에서는 조성에 관계없이 perovskite 단일 상만이 나타났고, La 함량이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였다. 모든 조성의 박막에서 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수 및 잔류분극 값이 증가되었으며 600°C에서 열처리한 박막이 가장 우수한 유전 특성을 나타내었다. 600°C에서 열처리한 박막에서 La 함량이 증가함에 따라 잔류분극, 항전계, 유전상수 모두 감소하였다.

### 1. 서론

최근 우수한 유전특성을 갖는 Pb계 강유전체 세라믹스[1]를 박막화하여 DRAM(dynamic random access memory)과 FRAM(ferroelectric random access memory), SAW(surface acoustic wave) 디바이스, 미세 액츄에이터, 초전형 검출소자, 광 도파로 디바이스 및 광 변조기 등에 응용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[2].

특히 La이 첨가된 PZT(lead zirconium titanate) 세라믹스는 전기 광학 디바이스로서 응용가능성이 크며 이에

대한 박막화 연구가 활발하다. PLZT(La modified PZT)박막의 제조에는 화학 증착법[3, 4], 물리적 증착법[5], 스퍼터링법[6-8], 펄스 레이저 증착법[9], 솔젤(sol-gel)법[10] 등의 방법이 이용되고 있다. 이 중 솔젤법은 다성분계의 조성과 화학적 균일성을 조절하기가 보다 쉽다. 1980년대 중반부터 lead acetate, titanium isopropoxide와 zirconium propoxides를 원료로 사용하고 용매로 2-methoxyethanol(MEO)을 사용하는 MEO solvent system을 이용하여 PbTiO<sub>3</sub>(PT), PZT 그리고 PLZT 등이 제조되었다[11]. 이 공정은 폭넓게 사용되어져 왔다. 하지만 zirconium propoxide와 titanium isopropoxide 반응물이 대기 중 습기에 매우 민감하여 건조한 분위기의 글로브 박스에서 취급되어져야 하는 단점이 있다. 본 연구에서 사용한 용매제 polypropanediol과 착체제인 acetylacetone은

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-820-5503

Fax: +82-54-823-1630

E-mail: thkim@andong.ac.kr

용액의 가수분해와 침전을 억제하는 역할을 하여 안정한 솔(sol)을 얻을 수 있는 장점이 있다[12].

본 실험에서는 강유전체 중 PLZT를 선택하고 용매제로서 polypropanediol을 사용하여 안정한 용액을 제조하였고, 보다 낮은 온도에서 결정화가 이루어지고 보다 높은 유전특성을 갖는 PLZT 박막을 제조하는데 그 목적을 두고 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. PLZT의 합성 및 박막 제조

안정한 PLZT 솔(sol) 용액을 제조하기 위해서 사용된 출발원료로는 전이 금속 알콕사이드인 lead acetate trihydrate(Adrich Co. U.S.A)를 Pb원으로, zirconium(IV) propoxide solution(75% in propanol, Fluka Co. Germany)을 Zr원으로 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)(75 wt% solution in 2 propanol, Aldrich Co. U.S.A)를 Ti원으로 lanthanum(III)2-methoxyethoxide(5% w/v in 2 methoxyethanol/hexane, Alfa Co. U.S.A)를 La원으로 사용하였으며, Pb 휘발에 의한 손실을 보충하기 위하여 20 wt% 과량의 Pb를 첨가하였다.

용매로는 용액을 안정화시키기 위하여 polypropanediol(98%, Adrich Co. U.S.A)과 acetylacetone(98%, Kanto Co. Japan)을 사용하였으며 희석용매로서는 2-methoxyethanol(Yakuri Co. Japan)를 사용하였다.

용액의 제조는 전이금속 알콕사이드의 대기중 수분과 반응을 막기 위하여 진공 라인과 schlenk apparatus를 이용하였으며 진공분위기 하에서 칭량 및 용액을 반응시켰다. 개략적인 솔 용액 및 박막 제조공정을 Fig. 1에

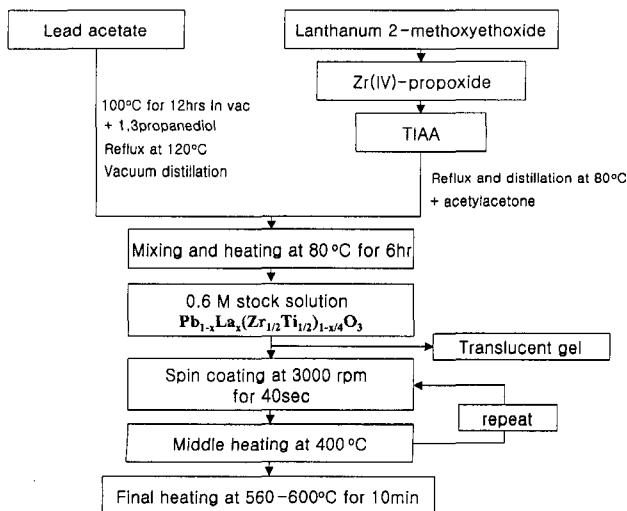


Fig. 1. Fabrication process of PLZT (x/50/50) thin films.

나타내었다.

본 연구에서는 Zr과 Ti의 몰 비를 1:1로 고정시키고 La 함량을 1, 2, 5, 7 mol%로 변화시켜 용액을 제조하였다.

먼저 Pb acetate를 진공상태에서 100°C, 12시간 동안 건조한 후 polypropanediol을 용매제로서 첨가하여 120°C에서 reflux를 실행하였다. La과 Zr 그리고 Ti 원료를 함께 진공상태에서 칭량한 후 80°C에서 acetylacetone을 착체제로서 첨가하여 reflux와 증류를 하였다. 만들어진 두 용액을 혼합한 후 80°C에서 6시간 동안 반응시킨 후 0.6 M의 솔을 제조하였다. 코팅은 spin coater(WS-200-4N-PP, Laurell Tech. Co, U.S.A.)를 이용하였으며 솔의 몰농도는 0.3 M로 하였다.

PLZT 박막은 3000 rpm에서 40초 동안 스핀 코팅한 후 박막내의 유기물들을 제거하기 위하여 100°C 1분간 1차 건조하고, 400°C 10분간 중간 열처리하였다. 원하는 코팅의 두께를 얻기 위해 코팅 건조과정을 10회 반복하여 코팅하였다. 코팅을 위해 사용된 기판은 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(Inostek Co. Korea)였다.

최종열처리는 perovskite의 결정화와 미세구조의 증진을 위하여 RTA[Rapid thermal annealing](Mila-3000, Sinku-riko, Co. Japan)에서 승온속도는 모두 1분으로 고정하고 560~600°C에서 10분간 열처리하였다.

### 2.2. 측정 및 관찰

제조된 솔을 120°C에서 24시간 동안 건조시킨 젤(gel) 분말에 대하여 유기물의 분해와 결정화 온도를 관찰하기 위하여 10°C/min의 승온속도로 대기 중에서 시차열분석 및 중량분석(DTA/TG Analyzer, Theta Co. U.S.A)을 행하였다.

열처리 온도에 따라서 그리고 La 함량에 따라 PLZT 박막의 결정화 거동을 확인하기 위해 건조 젤 분말을

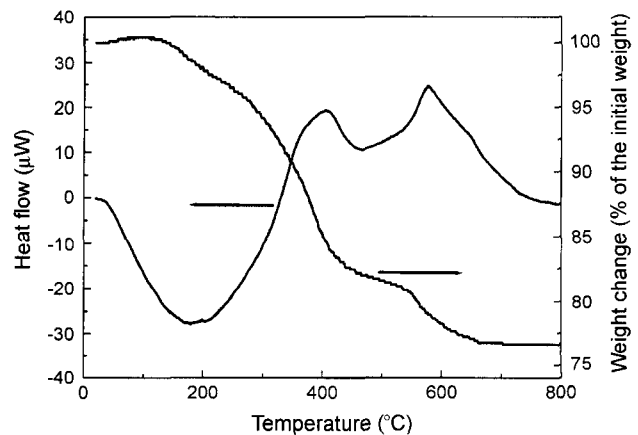


Fig. 2. DTA and TG curves of PLZT (7/50/50) gel powder.

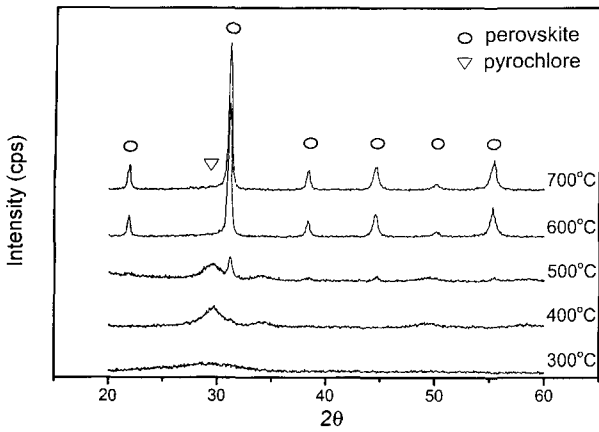


Fig. 3. XRD patterns of PLZT (7/50/50) gel powders calcined at various temperatures.

300~700°C의 온도 범위에서 1시간 동안 열처리하여 X-ray diffractometer[Cu K $\alpha$ ](RINT2000, Rigaku Co, Japan)를 이용하여 X-선 회절 분석을 시행하였다.

박막의 두께를 측정하기 위해 Fe-SEM(S-800, Hitachi Co. Japan)을 이용하여 관찰하였으며, AFM(atomic force microscopy, Nanoscope III-a, Digital Inst. U.S.A.)을 이용하여 박막표면의 형상 및 거칠기를 측정하였다.

PLZT 박막의 유전성을 측정하기 위해 Pt를 박막 표면에 스퍼터링하여 상부전극으로 사용하였으며, LCR-meter (HP 4284A, Hewlett Packard, U.S.A.)를 사용하여 1 kHz~100 kHz의 주파수 범위에서 정전용량(Capacitance)을 측

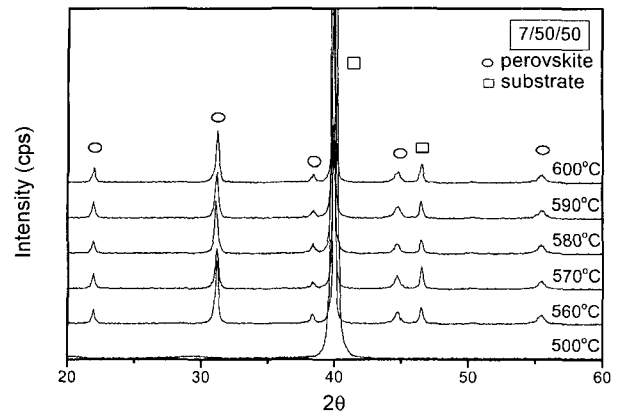


Fig. 4. XRD patterns of PLZT (7/50/50) thin films annealed at various temperatures.

정하여 계산하였다. 박막의 고전압 하에서의 강유전성은 RT66A 강유전체 시험기(Radiant Tech. U.S.A.)를 사용하여 인가전압 5~25 V의 범위에서 P-E 이력곡선(hysteresis loop)을 측정하여 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 젤 분말의 시차열분석 및 X-선 회절분석

Fig. 2는 120°C에서 24시간 동안 건조한 PLZT 젤 분

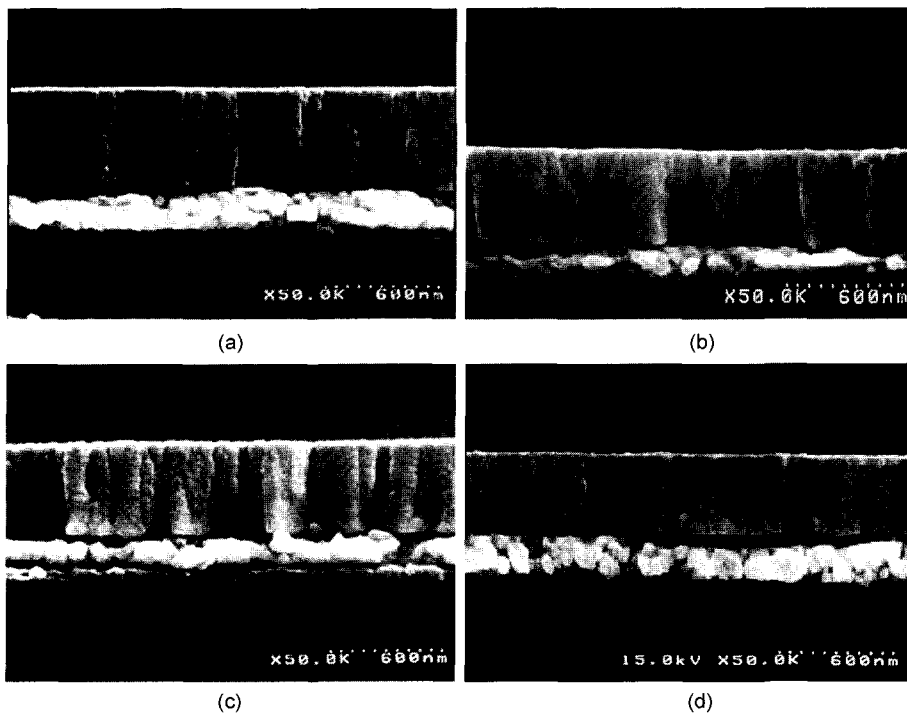


Fig. 5. SEM photographs of cross section for (a) PLZT (1/50/50), (b) PLZT (2/50/50), (c) PLZT (5/50/50), and (d) PLZT (7/50/50) thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si annealed at 600°C for 10 min.

말 중 PLZT(7/50/50)을 선택하여 시차열분석 및 열중량 분석을 한 결과이다. 150°C 부근에서 수분의 증발에 의한 무게 감소가 나타나고 400°C 부근의 발열피크는 diol 계 용매 종류의 변화에 따라 420°C~460°C의 범위에서 변하는 1,3-propanediol에 관련된 분해 피크이며[13], 이에 따른 중량감소가 나타났다. 550°C에서의 발열피크는 페로브스카이트상 형성에 기인하는 것으로 생각되며 이를 XRD 분석실험을 통해 확인하였다. 다른 조성에 대해서도 유사한 결과를 얻었으며 따라서 La 함량에 상관

없이 300°C~400°C 사이에서는 모든 유기물들이 분해가 되고 550°C 이상에서는 강유전체상인 페로브스카이트상이 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 PLZT(7/50/50) 젤 분말을 열처리 온도에 따라 X선 회절분석한 결과이다. 열처리는 모두 튜브로에서 승온 속도는 시간당 200°C로 하였으며 각각의 최종 열처리 온도마다 1시간동안 유지하였다. 300°C와 400°C에서는 페로브스카이트상이 나타나지 않았으며, 500°C에서는 pyrochlore상과 perovskite상이 공존하고 600°C 이

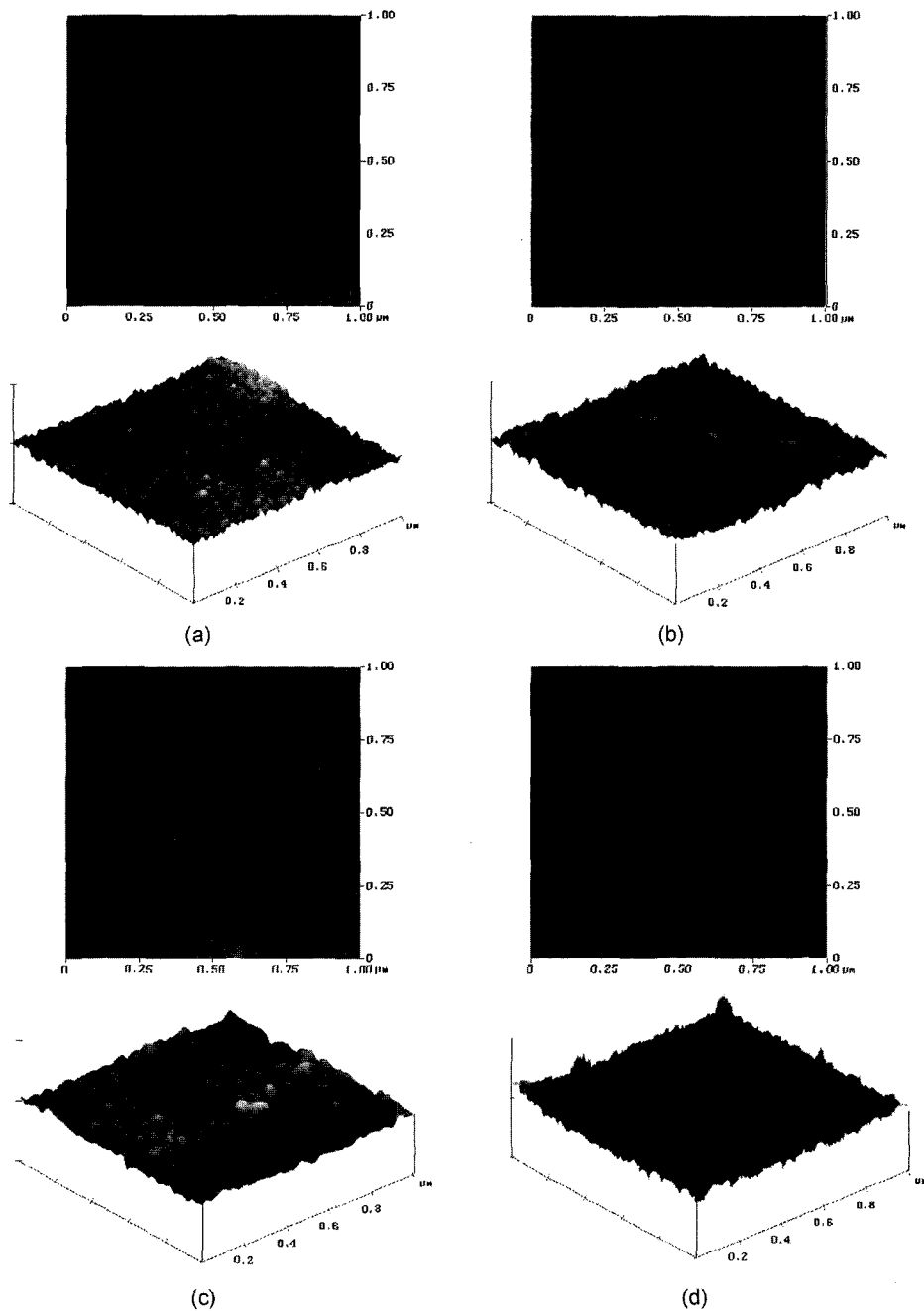


Fig. 6. AFM images of PLZT thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si annealed at 600°C for 10min. (a) PLZT (1/50/50) (b) PLZT (2/50/50) (c) PLZT (5/50/50) (d) PLZT (7/50/50).

상에서 페로브스카이트 단일상이 나타남을 알 수 있었다. 한편 500°C에서 29.5° 부근에 나타나는 pyrochlore상은 낮은 온도에서 발생하는  $Pb_2Ti_2O_6$ 와  $PbTi_3O_7$  형태의 상이라고 보고 된 바가 있다[14-16]. 다른 조성에 대한 X-선 분석에서도 유사한 결과를 얻었으며 이상의 결과로 박막의 열처리 온도를 500°C 이상으로 하여 실험을 진행하였다.

3.2. 박막의 X-선 회절분석

Fig. 4는 PLZT 박막의 열처리에 온도에 따른 X-선 회절분석 결과이다.

최종열처리는 500, 560, 570, 580, 590, 600°C에서 10분 간 행하였다. 500°C 경우에는 perovskite상이 나타나지 않았으며 560°C 이상에서는 모두 perovskite 단일상이 나타남을 알 수 있었다. 같은 용매제인 polypropanediol을 사용한 1998년 MILNE[12]의 보고에서는 600°C에서도 pyrochlore상이 잔존한다고 보고한 바가 있는데 본 연구에서는 600°C 이하의 온도에서도 perovskite 단일상이 형성됨을 알 수 있었다. 그 이유는 MILNE[12]의 보고의 경우는 La 전구체를 La acetate를 사용하였지만 본 실험에서는 이미 용액화된 La 2-methoxyethoxide를 사용하여 반응성이 증진되어 결정화 온도가 낮아졌다고 생각된다. 따라서 반도체 소자 공정에서 요구되는 700°C 이하의 온도에서도 강 유전상이 형성되므로 그 응용이 가능하다고 생각된다.

3.3. PLZT 박막의 미세구조

Fig. 5는 PLZT박막의 La 함량에 따른 단면사진을 나타내었다. La 함량에 상관없이 모두 600 nm 정도의 두께로 증착되었으며 모두 치밀하게 증착 되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 PLZT 박막의 표면과 3차원적인 표면을 나타내었다. 표면사진결과 La 함량이 증가함에 따라 입자성장이 일어나는 결과를 얻을 수 있었다. 그 이유는 La 함량이 증가함에 따라 La 이 Pb 대신 치환되는 양이 많아짐으로서 그만큼의 Pb가 감소하게 된다. 그것으로 인해 PbO 휘발이 La 함량이 증가함에 따라 많아지게 되어 입자성장이 일어났다고 생각이 된다.

3.4. 유전성 분석

Fig. 7은 600°C에서 열처리한 PLZT 박막을 RT66A (Radient Tecmologies, Inc. U.S.A.)를 사용하여 측정 한 강유전체 이력곡선이다. La 함량 증가에 따라 잔류분극(ramnent polarization,  $P_r$ ) 값은 각각  $26.2 \mu C/cm^2$ 에서  $9.2 \mu C/cm^2$ 로 감소하였고, 항전계(coercive field,  $E_c$ )값도  $40.4 kV/cm$ 에서  $35.6 kV/cm$ 으로 감소하였다. 이는 La

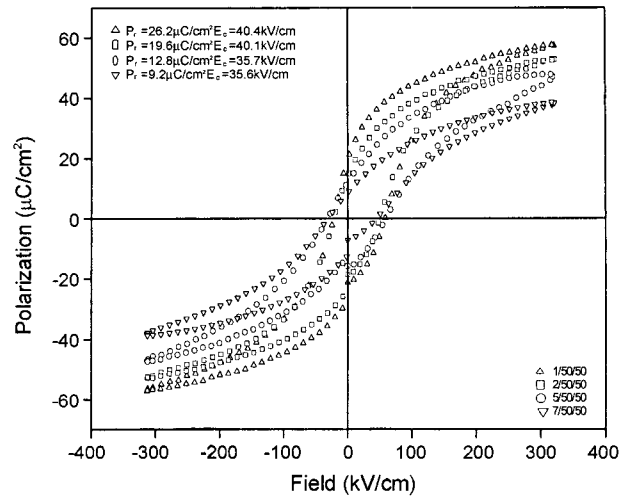


Fig. 7. Hysteresis loops of PLZT (x/50/50) thin films annealed at 600°C for 10 min.

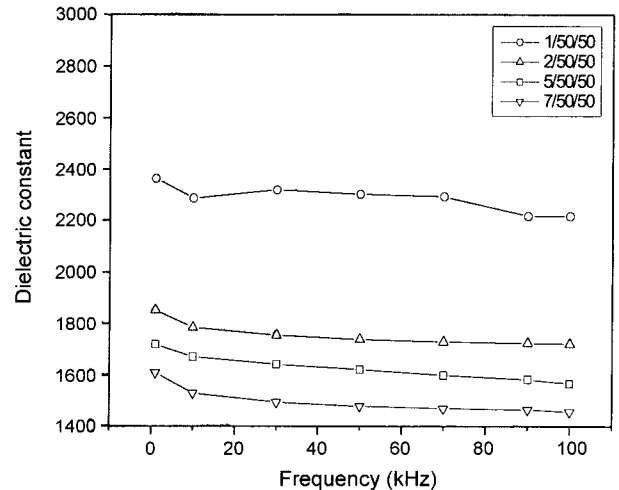


Fig. 8. Dielectric constant as a function of frequency for PLZT (x/50/50) thin films annealed at 600°C.

이 Pb 자리에 치환해 들어감으로 인하여 정방정 단위점(tetragonal unit cell)의 c/a비가 감소하여 나타나는 현상이라고 생각된다[12].

Fig. 8은 PLZT 박막을 LCR-meter를 사용하여 주파수 변화에 따라 측정한 상온에서의 유전상수를 나타내었다. La 함량 증가에 따라 유전상수값은 1 kHz일 때 2362에서 1610으로 감소하는 경향을 띄었는데 이는 두 가지 이유로 볼 수 있다. 하나는 강유전성 이력곡선에서 나타난 잔류분극(ramnent polarization,  $P_r$ )의 감소로 인한 것으로 생각되고 둘째는 La 함량 증가에 따른 입자성장에 기인된 쌍극자(dipole)의 감소로 인하여 유전상수 값이 감소했다고 생각된다.

Table 1은 동일한 propanediol을 사용한 MILNE의 보고[12]와 본 연구에서의 유전성을 비교하기 위해 나타내었다. 2/50/50 조성과 열처리 온도 600°C는 같지만 La

Table 1  
Dielectric properties of PLZT (2/50/50) thin films with different La source

La source	Ramnent polarization $P_r$	Coercive field $E_c$	Dielectric constant
Lanthanum acetate	8	60	425
Lanthanum(III) 2-Methoxyethoxide	19.6	40.1	1750

전구체(precursor)는 MILNE의 보고의 경우 Lanthanum acetate를 사용하였고 본 연구에서는 Lanthanum 2-methoxyethoxide를 사용하였다. 잔류분극(ramnent polarization,  $P_r$ )은 MILNE의 경우는  $8 \mu C/cm^2$ 이지만, 본 연구에서는  $19.6 \mu C/cm^2$ 의 높은 값을 얻을 수 있었다. 항전계는 MILNE의 경우  $60 kV/cm$ 이고 본 연구에서는  $40.1 kV/cm$ 의 낮은 작동전압을 얻을 수 있었다. 유전상수 역시 MILNE의 경우 425로 낮은 값이지만 본 연구에서는 1750로 상당히 높은 값을 얻을 수 있어 DRAM(dynamic random access memory) 메모리 소자로서 응용이 더욱 가능하다고 볼수 있다[17-19].

#### 4. 결 론

1) 젤 분말의 열분석 및 X-선 회절분석 결과  $600^\circ C$  이상에서 단일 페로브스카이트 상을 얻을 수 있었다.

2) 박막의 X-선 회절분석 결과 열처리온도가  $560^\circ C$  이상에서는 조성에 상관없이 모두 완전한 perovskite 단 일상이 나타남을 알 수 있었다.

3) 각 조성에 상관없이 용매제로 polypropanediol을 이용한 경우 단면이 대략  $600 nm$  정도의 두께로 치밀하게 박막을 형성시킬 수 있었다.

4) La 조성이 증가함에 따라 잔류 분극(ramnent polarization,  $P_r$ )값과 항전계(coercive field,  $E_c$ )값이 낮아 짐을 알 수 있었고 유전상수 값 또한 감소하였으나 잔류 분극값은  $26.2 \mu C/cm^2$ 에서  $9.2 \mu C/cm^2$ , 항전계값은  $40.4 kV/cm$ 에서  $35 kV/cm$ , 유전상수 값 또한 2362에서 1610의 범위로 이전의 연구결과 보다는 보다 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films", Ceramic Bull. 71 (1992) 85.  
[ 2 ] G.H. Haertling and C.E. Land, "Hot-Pressed (Pb, La) (Zr, Ti) $O_3$  Ferroelectric Cermics for Electrooptic Application", J. Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 1.  
[ 3 ] R.N. Castellano and L.G. Feinstein, "Ion-beam Deposi-

tion of Thin Films of Ferroelectric Lead Zirconate Titanate (PZT)", J. Appl. Phys. 50 (1979) 4406.

- [ 4 ] Y. Shimizu, K.R. Udayakuma and L.E. Cross, "Preparation and Electrical Properties of Lanthanum-Doped Lead Titanate Thin Films by Sol-Gel Processing", J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 3023.  
[ 5 ] K. Torii, S. Saitoh and Y. Ohji, "Preparaion of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Reactive Evaporation", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5287.  
[ 6 ] T. Nakagawa, J. Yamaguchi, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation of  $PbTiO_3$  Ferroelectric Thin Film by Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 655.  
[ 7 ] R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  Thin Films and Their Crystallographic, Pyroelectric, and Ferroelectric Properties", J. Appl. Phys. 65 (1989) 1666.  
[ 8 ] M. Adachi, T. Matsuzaki, T. Yamada, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Sputter-Deposition of [111]-Axis Oriented Rhombohedral PZT Films and Their Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties", Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 550.  
[ 9 ] S.B. Xiong, Z.G. Liu, X.Y. Chen, X.L. Guo, X. Liu and S.N. Zhu, "Pulsed Laser Deposition and Characterization of Optical Waveguiding (Pb, La) (Zr, Ti) $O_3$  Thin Films", Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2729.  
[ 10 ] Y. Wang, P. Zhang, B. Qu and W. Zhong, "Oriented  $PbTiO_3$  Films from Metalorganic Precursors", J. Appl. Phys. 71 (1992) 6121.  
[ 11 ] T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Dielectric, Electro-mechanical Optical and Mechanical Properties of Lanthanum-modified Lead Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 363.  
[ 12 ] R. Kurchania and S.J. Milne, "Synthesis of (Pb, La) (Zr, Ti) $O_3$  Films using a Diol Based Sol-gel Route", Chapman & Hall. 22 (1998) 2461.  
[ 13 ] Y. Tu, M.L. Calzada, N.J. Phillips and S.J. Milne, "Synthesis and Electrical Characterization of Thin Films of PT and PZT Made from a Diol-Based Sol-Gel Route", J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 441.  
[ 14 ] M. Kobune, S. Fujii, R. Takayama and A. Tomozawa, "Preparation and Pyroelectric Properties of (Pb, La)(Zr, Ti)  $O_3$  (PLZT) Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 4980.  
[ 15 ] T. Tani and D. A. Payne, "Lead Oxide Coatings on Sol-Gel Derived Lead Lanthanum Titanate Thin Layers for Enhanced Crystallization into the Perovskite Structure", J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1242.  
[ 16 ] P. Du, I.M.M. Salvado and P.M. Vilarinho, "Limits of Formation of Random Grown Perovskite and Pyrochlore Phases in Sol-gel Derived La Modified Lead Zirconate Titanate Thin Films", Thin Solid Films 375 (2000) 19.  
[ 17 ] K. Uchino, "Ferroelectric Devices", 2nd ed., Vol. 16 (Marcel Dekker, Inc., New York, 2000) p. 119.  
[ 18 ] J. Carrano, C. Sudhama, J. Chikarmane, J. Lee and A. Tasch, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM Applications", IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control 38 (1991) 690.  
[ 19 ] J.F. Scott and C.A. Paz Araujo, "Ferroelectric Memories", Science 246 (1989) 1400.