

Electrical properties and preparation of PLZT thin film by MOCVD using ultrasonic spraying

Ki-Hyun Kim, Jin-Hong Lee and Byung-Ok Park[†]

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

(Received May 14, 2002)

(Accepted May 30, 2002)

Abstract The electrical and optical properties of $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ (PLZT) thin films by MOCVD using ultrasonic spraying were investigated. To compensate the Pb loss by evaporation, 5 and 10 wt% of excess Pb was added to 0.2 M precursor. After deposition of films on ITO-coated glasses in oxygen atmosphere for 30 min, films were heated by in-situ RTA (rapid thermal annealing) method. When the films were heat treated at 600°C, perovskite single phase was obtained. The optical property of the film with 10 wt% excess Pb was excellent showing about 84 % of transmittance near 520 nm. The dielectric constant of the film was about 308 and the leakage current of the film was lower than the Pb excess 0, 5 wt% PLZT thin films.

Key words PLZT thin film, MOCVD, Ultrasonic spraying, Rapid thermal annealing, ITO coated glass

초음파분무 MOCVD법에 의한 PLZT 박막의 제조 및 전기적 특성

김기현, 이진홍, 박병옥[†]

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2002년 5월 14일 접수)

(2002년 5월 30일 심사완료)

요 약 초음파 분무 MOCVD법에 의한 $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ (PLZT) 박막의 제조와 광학적, 전기적 특성을 조사하였다. Pb의 휘발성을 고려하여 0.2 M의 precursor에 Pb를 5 wt%, 10 wt% 과잉 첨가하였다. ITO-coated glass 기판 위에 산소분위기에서 30분 동안 증착한 후 in-situ 상태의 RTA (rapid thermal annealing) 방식으로 열처리를 하였다. 단일 perovskite상의 결정화 온도는 600°C였다. Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 박막의 최대 광투과율은 520 nm에서 약 84 %로 광학적 특성이 우수하였으며, 유전상수는 약 308의 값을 가졌고, 누설전류는 Pb를 0, 5 wt% 과잉 첨가한 PLZT 박막보다 낮은 값을 가졌다.

1. 서 론

강유전성 박막은 디바이스를 극소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 디바이스의 작동효율을 증진시킬 수 있기 때문에 고용량 캐패시터, 비휘발성 메모리 디바이스, FET(field effect transistor), DRAM(dynamic random access memories), FRAM(ferroelectric random access memories), SAW(surface acoustic wave) 디바이스, 액추에이터, 초전형 검출소자, 광 도파로 디바이스, 적외선 센서 및 변조기 등의 전기광학 디바이스 분야에 응용되고 있다[1]. PLZT 벌크 세라믹스는 구동전압이 높고, 직접화가 곤란

하며, 제작비가 높다는 단점 때문에 최근에 박막화 하고 있다[2-3]. PLZT 박막은 광투과율이 우수하며, 전계 및 분극방향에 의해 광축과 복굴절률을 변화시킬 수 있다. 또한 Zr/Ti 조성비 및 La 첨가량에 따라 결정구조 및 전기광학 특성이 다양하게 변화한다[4-5]. PLZT 박막의 제조방법으로 주로 rf-sputtering법[6], MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법[7], sol-gel법[8], laser ablation법[9] 등이 주로 쓰이고 있다. 이 중 MOCVD 법은 step coverage가 뛰어나며, 대량 생산이 가능하지만 부대시설비용과 안전장치등이 필요하며, 원료가스의 인화성도 고려해야 된다. 이에 초음파분무 MOCVD법을 사용하면 빠른 증착속도, 원료 절감, 간단한 utility와 다 성분계 증착이 가능하기 때문에 강유전성 박막의 제조에 유리하다고 생각된다. 본 실험은 몰 비를 0.1~0.7 M로 달리하는 출발용액으로, Zr/Ti비를 65/35, La의 첨가량

[†]Corresponding author

Tel: +82-53-950-5634

Fax: +82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

을 9 wt%로 고정시킨 PLZT precursor를 사용하였다. Pb의 휘발성을 고려하여 Pb를 5 wt% 및 10 wt% 과잉 첨가하였다. 기판은 ITO-coated glass를 사용하였으며, 급속 열처리 방식으로 열처리하여 PLZT 박막을 제조하였다. 박막증착의 최적 조건을 찾기 위해 증착온도, carrier 가스(N₂), 반응가스(O₂) 등의 유량 변수를 달리하여 실험하였다. 또한, 결정의 배향성, 결정화온도, 미세구조 등을 관찰하였고, 전기적 및 광학적 물성 측정을 통하여 PLZT 박막 증착시 최적의 증착 조건과 박막의 증착 기구를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O₃(x = 0.09, y = 0.35) stock solution은 아래의 방법으로 제작하였다. Lead acetate trihydrate[Pb(CH₃CO₂)₂ · 3H₂O], lanthanum acetylacetonate hydrate[La(CH₃COCH=C(O-)CH₃)₃ · xH₂O]의 시료를 사용했으며, 먼저 질소 분위기의 glove box 내에서 칭량한 후 용매로 2-methoxyethanol를 사용하여 124°C에서 1시간 refluxing 시킨 후 수분을 제거하였다. 이때 용액의 안정성을 고려하여 EAcAc[CH₃COCH₂-COOC₂H₅]을 첨가하였다. Pb는 휘발 온도와 분해 온도 차이가 크지 않기 때문에 기존의 일반 CVD법에서는 사용하기에는 어려움이 많았으나 위 원료를 초음파로 무화를 시켜 액적의 상태로 충분한 증기압을 유지하면 기판까지 이동시킬 수 있다. 또한, zirconium n-propoxide [ZrOCH₂CH₂CH₃]₄와 titanium iso-propoxide [TiOCH(CH₃)₂]₄를 n-propanol에 용해시켰고, 안정성을 위해 EAcAc를 첨가한 후 상온에서 약 10분간 교반 시켰다. Zr/Ti의 교반 시킨 안정된 용액과 Pb/La의 안정된 용액을 혼합한 후 refluxing하여 안정된 PLZT 출발용액을 제조하였다. 이같은 방법의 초음파분무 MOCVD법을 사용하여 본 실험을 행하였다. PLZT 출발물질의 몰 비는 최적의 몰비를 찾기 위해 0.1~0.7 M로 다양하게 변화 시켰다. Carrier 가스(N₂)를 1000 ml/min, reaction 가스(O₂)는 500 ml/min으로 하여 ITO-coated glass 위에 30분간 박막을 증착한 후 in-situ 상태의 RTA방법으로 후 열처리를 하였다. 이 방법은 피로클로상의 형성을 억제할 수 있고, 소성시간이 짧기 때문에 기판과 박막 사이에 상호 확산이 적은 잇점이 있다. 증착된 박막의 측정은 결정화 거동과 배향성을 알기 위해 XRD(Mac science, M03-XHF)를 사용하여 관찰하였다. 박막 표면의 미세구조는 SEM(JEOL, JSM-5400)으로 관찰하였으며, 광학적 특성은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Varian, Gary 5G)를 이용하여 자외선 영역에서 가시광선 영역까지 걸쳐 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 상부 전극으로

aluminum(dot size = 1 mmΦ)를 증착하여, HP 4194A LCR meter를 이용하여 유전율을 측정하였고, 누설전류 값은 I-V meter(Keithley, Keithley 237 high voltage source)를 사용하여 0에서 +5 V까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PLZT precursor를 초음파분무 시켰을 때 발생한 액적의 크기를 알아보기 위해 실온에서 Si wafer위에 젖은 상태로 있는 액적을 나타낸 SEM 사진이다. Lang은 초음파의 주파수(f)에 대한 액적의 지름(d)을 다음과 같은 식으로 나타내었다[10].

$$d = k \left(\frac{8\rho\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서,

k : 상수(≈0.34)

ρ : 액적의 밀도

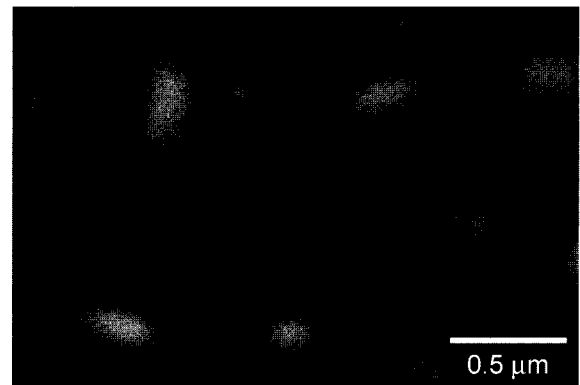


Fig. 1. The SEM image of 9/65/35 PLZT droplets.

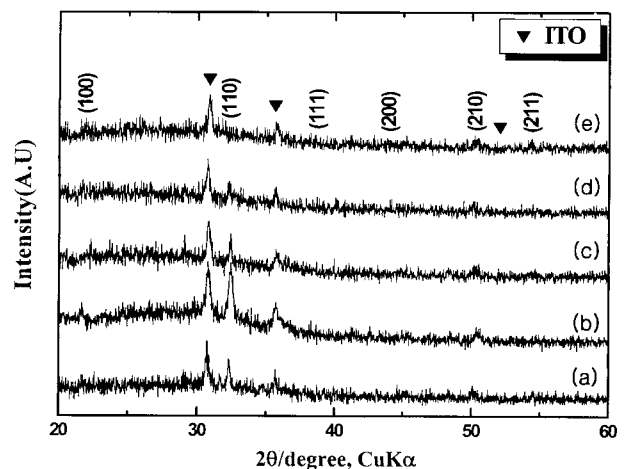


Fig. 2. XRD patterns of 9/65/35 PLZT thin films deposited on ITO coated glasses at 600°C as a function of (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.5 and (e) 0.7 M mole ratios.

σ : 표면장력

따라서 위 식을 통하여 계산한 액적의 지름은 0.226 μm 이지만, 실제 실험에서 측정된 평균 액적의 지름은 약 0.3 μm 였다. 이는 Si 기판 위에 젖어 있는 액적이 완전한 구형을 유지하지 못하기에 이론치 크기보다 다소 큰 지름을 나타냈다.

Fig. 2는 몰 비를 0.1~0.7 M로 달리하여 ITO-coated glass 위에 증착된 PLZT 박막을 600°C에서 30분간 열처리하여 나타낸 XRD 결과이다. 증착된 시편에서 몰농도가 증가할수록 perovskite 상의 (110) peak의 강도가 낮아지는 결과가 나타났다. 이는 몰농도가 높을수록 homogeneous한 반응이 증착에 기여하여 박막의 치밀성을 떨어뜨리는 결과를 초래했으며, 이로 인해 perovskite의 결정화가 낮아지는 것으로 사료된다. 그러나 0.2 M의 몰농도에서는 완전한 perovskite 상을 가지는 XRD 패턴을 보였으며, 결정화도 역시 가장 높게 나타났다.

Fig. 3은 Pb의 과잉 첨가에 따른 0.2 M PLZT 박막을 600°C에서 in-situ 상태로 30분간 후열처리한 XRD 분석 결과이다. 분석 결과, Pb의 휘발성을 고려하여 Pb를 과잉 첨가하지 않은 시편보다 10 wt% 과잉 첨가한 시편에서 완전한 perovskite 상을 형성함을 확인할 수 있었다. 또한, matrix 부분에 Pb가 부족하여 생기는 pyrochlore 상의 XRD 패턴은 나타나지 않았다.

Fig. 4는 Pb의 정량 및 5, 10 wt% 과잉 첨가된 0.2 M PLZT 박막을 600°C에서 30분간 열처리한 후 측정된 미세구조 사진이다. Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 (c)가 가장 균일하게 증착 되었으며 박막의 표면과 입성장이 모

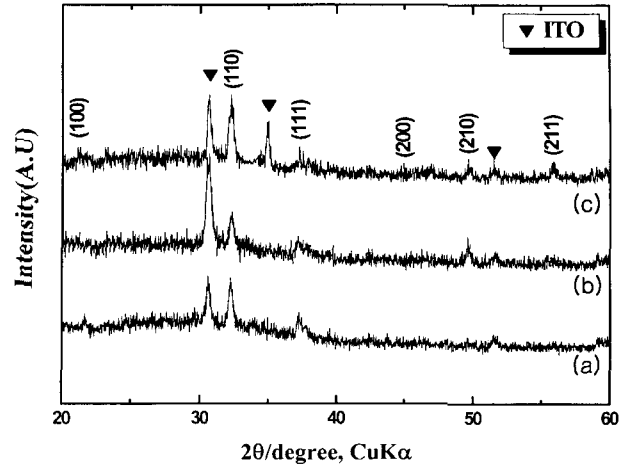


Fig. 3. XRD patterns of 0.1 M 9/45/55 PLZT thin films (a) excess Pb 0 wt% content (b) excess Pb 5 wt% content and (c) excess Pb 10 wt% content at 600°C.

두 균일한 것을 확인할 수 있었다. (d)는 Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 0.2 M PLZT 박막을 in-situ 상태의 RTA 방식으로 30분간 후열처리한 시편의 파단면이다. 파단면의 두께를 측정해 본 결과 약 180 nm였으며, 균일한 박막의 증착상태를 다시 한번 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 후열처리 시간을 다양하게 변화시켰을 때 나타나는 PLZT 박막의 미세구조 사진이다. 박막의 균일성이 후열처리 시간에 따라 민감하게 변화됨을 알 수 있었으며, 후열처리 시간이 30분일 때 가장 균일한 PLZT 박막을 얻을 수 있었고, 후열처리 시간이 증가할수록 박막의 균일성은 떨어지기 시작했다. Fig. 5(c)와 같이 45분 후열처리한 박막 표면은 시편 전체의 몇몇 커다란 입

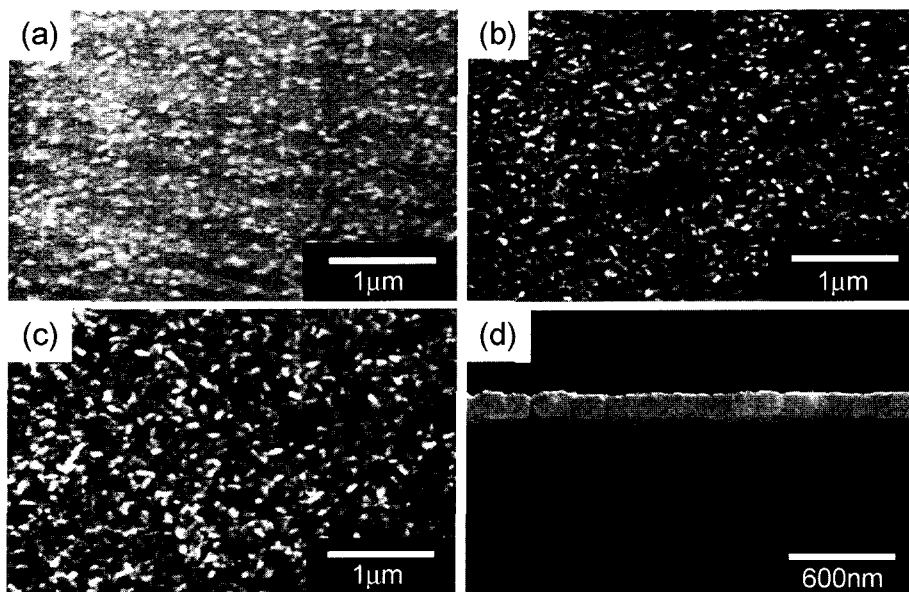


Fig. 4. SEM images of 0.2 M 9/65/35 PLZT thin film with (a) excess Pb 0 wt%, (b) excess Pb 5 wt%, (c) excess Pb 10 wt% and (d) cross-section of excess Pb 10 wt%.

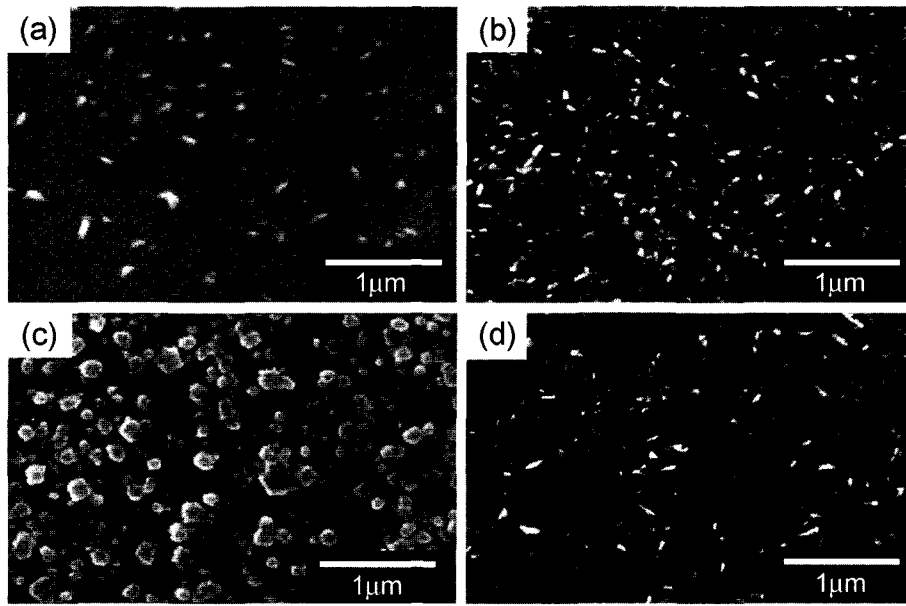


Fig. 5. SEM images of 0.2 M 9/65/35 PLZT thin film at various post annealing time: (a) 15, (b) 30, (c) 45 and (d) 60 min.

자가 형성되었으며, 이에 따른 불균일성은 현저히 높아졌다. 특히 Fig. 5(d)는 Fig. 5(c)에 나타났던 커다란 입자가 서로 맞닿아서 warm-like 구조로 바뀌었다. 이러한 박막의 구조 변화로 인해 빛이 산란되며, 박막의 광학적 특성과 전기적 특성에 영향을 주는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 0.2 M PLZT 박막을 온도별로 광투과율을 측정된 결과이다. 투과율 측정시 air를 reference로 하여 측정하였으며, 이 때 측정된 투과율 값은 ITO-coated glass 기판과 증착된 PLZT 박막의 투과율에 해당된다. 광흡수단은 320 nm에서 나타나기 시작했으며, Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 PLZT 박막의 최대투과율은 520 nm에서 약 84 %로 광학적 특성이 우수했으며, PLZT 벌크 세라믹스의 광흡수단이

370 nm와 비교할 때 더 넓은 영역의 투과 파장을 가짐을 확인할 수 있었다[4]. 온도에 따른 투과율의 의존성이 강하게 나타나, 온도별의 투과율 편차가 크게 나타났으며, Pb를 정량 및 5 wt% 과잉 첨가한 박막에서는 투과율의 편차가 나타났다. 그러나 Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 PLZT 박막에서는 높은 복굴절을 갖는 perovskite 상의 함량이 높아지므로 표면반사손실 및 투과광의 산란 증가로 광투과율은 낮아졌으나, 온도별의 편차는 그리 나타나지 않았다. 따라서, Pb의 휘발과 perovskite 상의 함량에 따른 표면 반사 손실, 기판과 증착 물질의 굴절 지수 차이에 의한 광산란이 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 0.2 M PLZT 박막을 30분간 후 열처리를 하고 박막의 상부전극으로 aluminum을 증착하여 주파수에

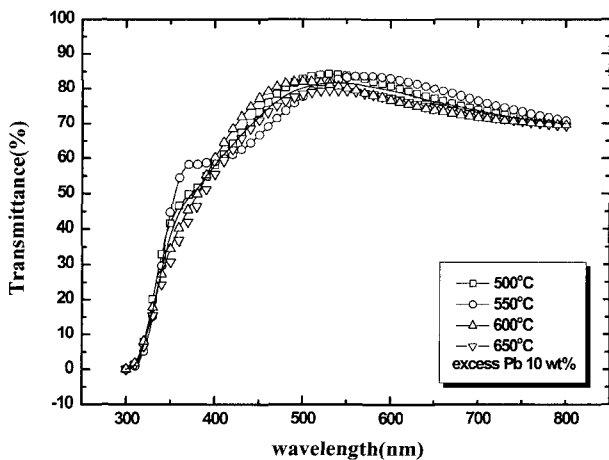


Fig. 6. Transmittance of 0.2 M 9/65/35 PLZT thin films deposited at various deposition temperature of excess Pb 10 wt% content.

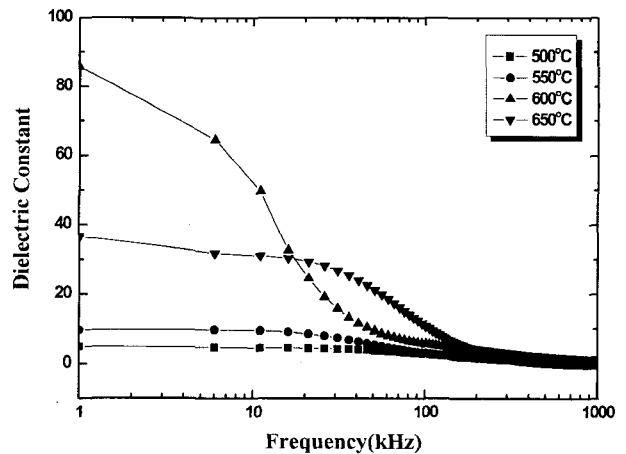


Fig. 7. Frequency dependence of room temperature dielectric constant of 0.2 M 9/65/35 PLZT thin films deposited on ITO coated glasses as a function of deposition temperature.

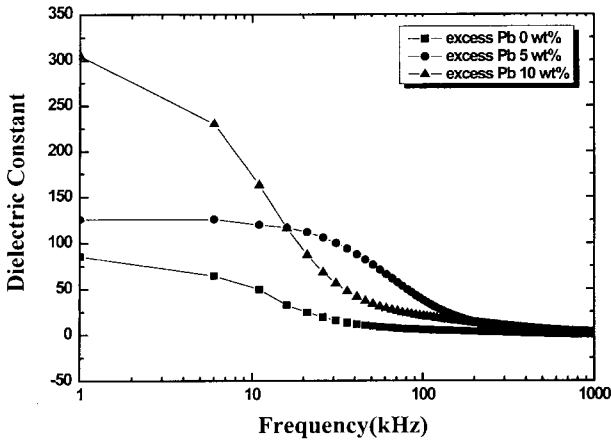


Fig. 8. Frequency dependence of room temperature dielectric constant of 0.2 M 9/65/35 PLZT thin films deposited on ITO coated glasses at various excess Pb content.

다른 온도별 유전율 측정 결과이다. 1 kHz 대역에서는 600°C까지, 온도가 상승할수록 유전상수 증가하나 650°C에서는 오히려 유전상수가 감소하였다. 이는 650°C에서 ITO-coated glass가 열처리 온도를 견디지 못하고 휘어지는 현상으로 인해 증착된 박막의 균일성이 현저히 떨어지는 결과로 인해 유전손실이 커지기 때문이라고 생각된다. 또한, 주파수가 높아짐에 따라 유전상수 값은 낮아졌으며 약 10 kHz에서부터 유전상수 값의 급격한 변화는 ITO-coated glass 기판의 warpage 현상과 SnO₂가 grain boundary에 segregation되어 mobility가 감소됨으로써 electrical conduction을 방해하기 때문이다[11].

Fig. 8은 Pb 과잉 첨가에 따른 유전상수 값이다. Pb를 각각 0, 5, 10 wt% 과잉 첨가했을 경우 역시 주파수가 높을수록 유전상수 값은 낮아졌다. Pb를 10 wt% 과잉 첨가한 PLZT 박막의 유전상수 값은 1 kHz 대역에서

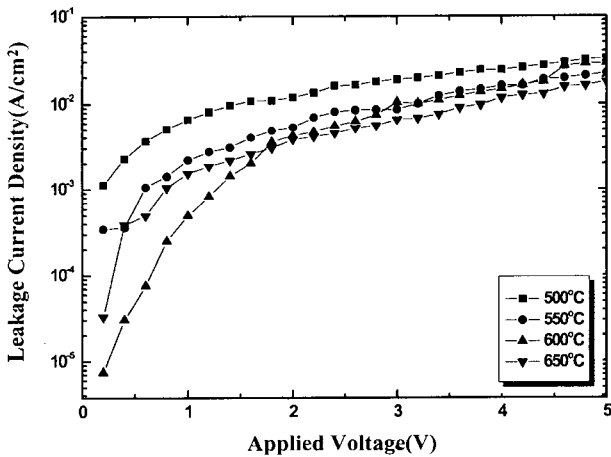


Fig. 9. Current density of room temperature 9/65/35 PLZT 0.2 M thin films deposited on ITO coated glasses as a function of deposition temperature.

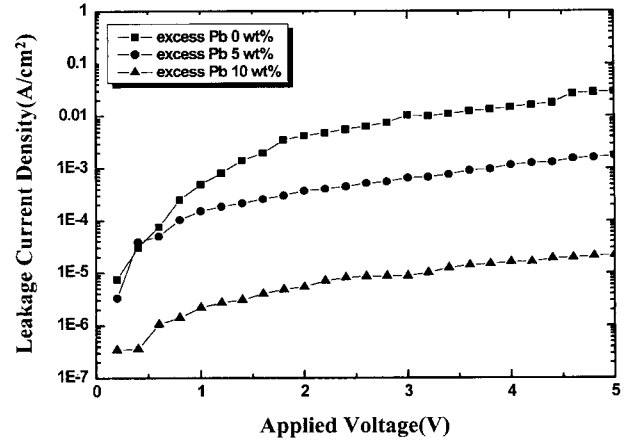


Fig. 10. Current density of room temperature 9/65/35 PLZT 0.2 M thin films deposited on ITO coated glasses at various excess Pb content.

308.2값으로 최대치를 나타냈다. 유전상수 값의 급격한 변화는 ITO 하부전극과 PLZT 박막의 잔류 공극 영향으로 인한 계면 특성의 저하와 고주파 영역에서 전계변화에 따른 누설전류의 증가로 인해 유전손실이 증가됨으로 생긴 것으로 사료된다.

Fig. 9는 온도에 따른 0.2 M PLZT 박막의 누설전류 값이다. 600°C까지 온도가 높아짐에 따라 누설 전류값은 낮아졌으며, 650°C에서는 ITO-coated glass의 휨현상과 증착된 PLZT 박막의 불균일성으로 인해 더 높은 누설 전류의 값을 보였다.

Fig. 10은 Pb의 과잉 첨가에 따른 PLZT 박막의 누설 전류 측정 결과이다. Pb의 휘발성을 고려해서 Pb의 첨가량이 많아질수록 누설전류 값이 급격히 낮아졌다. Pb의 과잉첨가로 A-site에 있는 격자공공이 많이 줄어들고, 누설전류의 용이한 경로로 작용할 수 있는 결정립계의 밀도를 감소시키는 한 원인으로 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

초음파분무 MOCVD법을 이용하여 9/65/35 PLZT 박막을 제조하였으며, 박막의 증착을 위한 최적 조건과 광학적, 전기적 특성을 관찰하였다. 또한, 0.1~0.7 M로 출발용액의 몰농도를 달리 하여 증착하였다. 최적조건은 0.2 M 농도로 ITO-coated glass 온도는 600°C, 증착시간은 15분, carrier 가스는 1000 ml/min, reaction 가스는 500 ml/min, in-situ 상태에서 RTA 방식으로 30분간 후 열처리를 했을 경우 가장 우수한 박막을 얻을 수 있었다. Pb의 휘발성을 고려하여 5, 10 wt% 과잉 첨가하였을 경우 박막의 균일성과 결정성등이 더욱 우수함을 미세구조 사진과 XRD 분석 결과로 확인 할 수 있었다. 또한 광

투과율은 320 nm에서 흡수단이 나타났으며, 최대 광투과율은 520 nm에서 약 84 %로 나타났다. 이는 벌크 PLZT 세라믹스에 비해 훨씬 우수한 값을 가졌으며, 더 넓은 영역의 투과 파장을 가짐을 확인할 수 있었다. 유전율은 Pb 10 wt% 과잉 첨가한 PLZT 박막의 유전상수값은 약 308로 가장 우수했다. 또한, 누설 전류값 역시 증착 온도와 Pb의 과잉 첨가량이 증가할수록 증착된 PLZT 박막에서 우수한 누설전류 값을 가졌다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] M. Ohing, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, INC.
- [2] G.H. Haetling, "Current Status of Thin/Thick Film Ferroelectrics", Ceram. Trans. 25 (1992) 1.
- [3] H.W. Choi and C.Y. Park, "Annealing Temperature Dependent Characteristics of PLZT Thin Films on ITO Coated Glass", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineering 11(2) (1998) 128.
- [4] C.Y. Kang and C.Y. Park, "Electrical and Optical Characteristics of X/65/35 (X = 6-11) PLZT Thin Film Prepared by Sol-Gel Method", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineering 11(3) (1998) 237.
- [5] J.Y. Kim, "The Effects of La Doping on Characteristics fo PLZT Thin Film for DRAM Capacitor Application", J. Kor. Ceram. Soc. 34(10) (1997) 1060.
- [6] 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], July (1986) 15.
- [7] M. Okada, and K. Tominaga, "Preparation and Properties of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", J. Appl. Phys. 71[4] (1992) 1955.
- [8] J.-K. Kim, N.-K. Kim and B.-O. Park, "Effect of Ultrasound on Perovskite Phase Developments, Microstructure, and Dielectric Properties of Sol-gel Processed PbTiO₃ Thin Films", J. Mater. Sci. 35-19 (1996) 4995.
- [9] T. Imai, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "PbTiO₃ Thin Films Deposited by Laser Ablation", Jpn. J. Appl. Phys. 30[9B] (1991) 2163.
- [10] Y.G. Lee, H.B. Kim, J.Y. Jung, M.H. Lee, H.C. Kwon and Y.R. Roh, "Properties of ZnO Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineering, 12(5) (1999) 442.
- [11] N.M. Tallan, "Ionic Conductivity and Electrochemistry of Crystalline Ceramics", Electrical Conductivity in Ceramics and Glass (1983) 463.