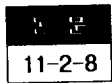


# ITO 기판에 제작된 PLZT 박막의 소성온도에 따른 특성



## Annealing-temperature Dependent Characteristics of PLZT Thin Films on ITO Coated Glass

최형욱\*, 장낙원\*\*, 박창엽\*\*

(Hyung-Wook Choi, Nak-Won Jang, Chang-Yub Park)

### Abstract

2/65/35 PLZT stock solution prepared by Sol-Gel processing was spin-coated on ITO coated glass and annealed by RTA(Rapid Thermal Annealing). The crystal structure of films was reported based on the observation of crystallization process and microstructure of the film fabricated at different fabrication condition. Films were crystallized into rhombohedral structure by annealing at 750°C for 5 min. As the annealing temperature increased, the size of rosette structure of the films was grown up from 2.4 $\mu$ m to 15 $\mu$ m, dielectric constant was increased, coercive field was decreased 33.82 kV/cm, remnant polarization was increased to 39.84  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> and Optical transmittance was decreased.

**Key Words(중요용어)** : PLZT Thin Film(PLZT 박막), Sol-gel(졸-겔법), RTA(급속열처리법), Coercive field(항전계), Optical transmittance(광투과율)

### 1. 서 론

PLZT 세라믹스는 광투과율이 우수하며, 전계 및 분극방향에 의해 광축과 복굴절률을 변화시킬 수 있다. 또한 Zr/Ti 조성비 및 La 첨가량에 따라 결정 구조 및 전기광학 특성이 다양하게 변화한다.<sup>1)2)</sup> 그러나 이러한 장점에 비해 구동전압이 높고, 집적화가 곤란하며, 제작비 높다는 단점 때문에 최근에 PLZT 세라믹스를 박막화 하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 세라믹스를 박막화 시키는 방법에는 CVD, laser ablation, sputtering, Sol-Gel법 등이 있으며, 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어야 한다.

이러한 박막은 낮은 구동전압, 빠른 응답속도, 디자인의 유연성, 집적화, 경제적인 제작 등의 장점을

가지고 있기 때문에 PLZT 박막의 응용의 폭을 넓혀 주고 있다<sup>3)4)</sup>. 특히 Sol-Gel법은 금속 알콕사이드 화합물 용액을 spin 코팅이나 dip 코팅법에 의해 박막을 만든 후, 열처리하여 결정화를 이루는 방법으로, 화학적 조성제어가 용이하고, 균일한 박막의 제조가 가능하고, 고가의 장비가 필요치 않아 경제적이라는 장점이 있다<sup>5)</sup>.

본 논문에서는 광메모리 영역에 해당하는 PLZT 2/65/35 조성을 선택하여 Sol-Gel법으로 stock solution을 제작하고 ITO glass 위에 스핀 코팅한 후, 급속열처리법(rapid thermal annealing)에 의하여 소성하여 소성조건에 따른 결정화 특성 및 미세구조 특성의 분석을 통하여 최적의 제작조건을 제시하고자 한다. 또한 PLZT박막의 전기광학효과는 시편의 구조, 전기특성 및 광투과율에 의하여 좌우되므로 이에 따른 강유전 특성 및 광투과율을 조사하고자 한다.

### 2. 실험

\* : 연세대학교 전기공학과

\*\* : 경원대학교 전기전자공학부

(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65, Tel:0342-750-5562

Fax:0342-750-5273)

1997년 5월 1일 접수, 1997년 10월 7일 심사완료

PLZT 박막을 제조하기 위한 stock solution의 제조 방법은 여러가지 방법이 있으나 본 연구에서는 M. Sayer등<sup>6)</sup>이 제안한 방법에서 수정된 Sol-Gel법으로 제조하였다.

Pb-아세테이트는 소성 중 휘발이나 수분 과다 함량을 고려하여 10wt% 과잉 첨가하고 초산을 용매로 하여 La-아세테이트와 함께 95℃에서 (Pb+La) 2g : 초산 1ml의 비율로 1시간 용해시켰다. Zr과 Ti 알콕사이드 용액을 조성비에 맞추어 평량하여 상온에서 5분간 서로 혼합한 후 초산과 n-propanol을 첨가하고 1시간 혼합하여 대기 중의 수분과 금속 알콕사이드가 서로 반응하여 응고되는 것을 방지하였다. 초산에 용해된 Pb-아세테이트와 La-아세테이트에 Zr, Ti 알콕사이드 용액을 40℃에서 30분간 자석 교반기를 이용하여 고르게 교반시킨 후, 2mol의 증류수를 첨가하여 수화시켰다. 수화된 용액에 박막 표면의 균열을 방지하고 평활성을 증대시키고자 에틸렌글리콜을 미량 첨가하였다. 수화속도를 조절하기 위하여 초산을 0.2mol 첨가한 후 n-propanol을 첨가하여 용액의 농도를 조절하였다. 제조된 stock solution을 밀폐된 시약병에서 24시간 에이징 후 사용하였다.

PLZT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 투명 ITO glass를 사용하였다. ITO 도전막의 두께는 100 nm이다.

PLZT 박막은 제조된 용액을 0.2μm의 syringe 필터가 부착된 주사기로 뽑아서 기판에 분사한 후 spinner에서 5000rpm으로 30초간 회전하여 제조하였다.

코팅된 시편은 400℃에서 10분간 건조하여 용액 내에 남아 있는 유기물을 증발시켜 비정질 상태의 PLZT 박막을 만들고 코팅과 건조를 반복하여 10회 코팅하였으며 두께는 1.7μm이었다. 박막의 소성은 급속열처리(rapid-thermal annealing, RTA) 방법을 사용하였으며, 이 방법은 수초 내에 소성온도에 도달하기 때문에 파이로클로상의 형성을 억제할 수 있고, 소성시간이 짧기 때문에 기판과 박막 사이에 상호확산이 적은 잇점이 있다.

소성된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 직경이 250nm인 크기인 상부 전극을 형성하였다.

광투과율 측정은 UV spectrophotometer (Shimadzu UV-160A)를 이용하여 ITO glass를 표준으로 하여 300~800nm 파장범위에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 2/65/35 PLZT 박막을 10회 코팅하고, 소성시간을 5분으로 고정하여, 소성온도에 따른 XRD 실험 결과이다. 400℃에서 건조된 비정질 상태의 박막은 650℃에서 소성하여도 결정화를 거의 이루지 못하고 약간의 페로브스카이트(perovskite)상과 파이로클로(pyrochlore)상이 대부분을 나타내고있다. 700℃에서 소성한 경우에는 파이로클로상이 페로브스카이트상으로 전이하여 결정화를 이루어지고 있지만 파이로클로상과 페로브스카이트상이 혼재된 구조로 전이되었음을 알 수 있다. 750℃에서는 파이로클로상의 피크가 관찰되지 않으며 페로브스카이트상으로 완전히 전이되었음을 알 수 있다.

PLZT 벌크세라믹스는 일반적으로 1100℃ 이상에서 소성하므로써 완전한 결정화가 이루어져 PLZT 고용체를 이루는 것에 비하면 박막의 결정온도는 크게 낮아진 것이다. 이는 형태상의 차이, 균일한 출발 물질에 기인한 것으로 생각되며, PLZT 세라믹스 제조에서 산화물 혼합법, 공침법, Sol-Gel법등의 최종 소결온도가 변화하는 것과 일치되는 결과로 생각된다<sup>7)</sup>.

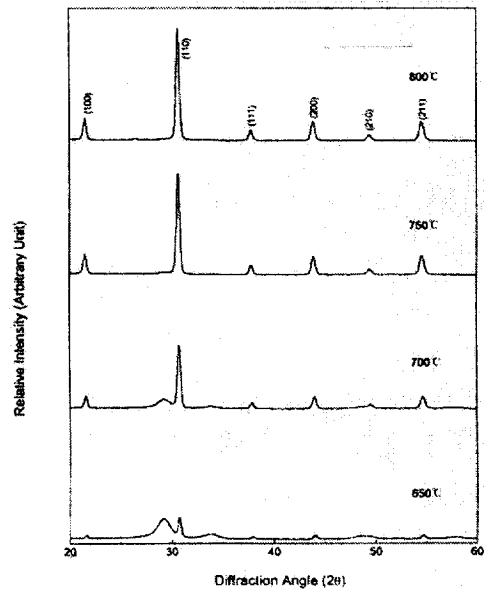


그림 1. 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 XRD 분석

Fig. 1. XRD analysis of 2/65/35 PLZT thin film with sintering temperature

그림 2는 2/65/35 PLZT 박막을 소성 시간을 5분으로 고정하고, 소성 온도에 따른 미세구조의 변화이

다. 650°C 에서 rosette 구조가 나타나기 시작했고 700°C에서는 rosette 구조가 상당히 성장하였으며, 750°C에서는 박막의 표면을 대부분 채우고 있으며, 800°C에서는 rosette 구조의 성장이 둔화되었다. 그림 3은 소성온도에 따른 rosette 구조의 크기변화이다. 소성온도가 증가함에 따라 약 2.4μm에서 15μm로 성장하였다.

이 결과는 XRD 분석과 연관시켜 보면 PLZT 박막의 결정화가 rosette 구조의 성장과 밀접한 관계과 있음을 알 수 있다. 최근까지 정확한 분석은 이루어지지 않았지만 Rosette 구조는 페로브스카이트구조로 이루어진 단결정 구조라는 Carim<sup>8)</sup> 등의 연구 보고와 페로브스카이트 구조를 이루는 그레인의 집합체라는 Chapin<sup>9)</sup> 및 Drazic<sup>10)</sup> 등은 연구 보고가 있다.

그림 4는 소성시간을 5분으로 고정하고, 소성온도를 변화시키면서 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 650°C에서 소성한 박막은 rosette구조의 성장이 미흡하여 유전상수가 469이었으나,

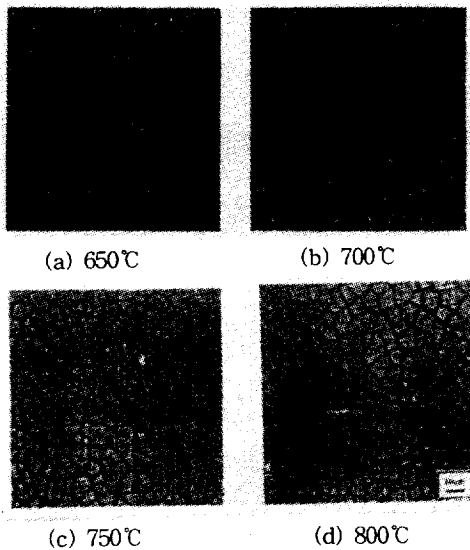


그림 2. 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 미세구조의 변화  
 Fig. 2. Variation of microstructure of 2/65/35 PLZT thin film with sintering temperature

소성온도가 증가하면서 유전상수는 증가하여 750°C에서 유전상수는 875.02이었고, 800°C에서는 유전상수는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 유전손실은 650°C인 경우를 제외하고는 0.03이하의 좋은

특성을 보이고 있다. 소성온도가 증가함에 따라 rosette구조가 성장하게 되므로 경계면적이 감소하여 경계내에 있는 공간전하층의 감소로 인하여 유전상수는 증가하였다. 따라서 적정 소성온도는 750°C 부근으로 생각된다.

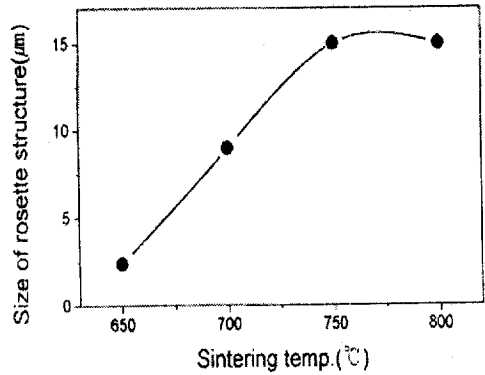


그림 3. 소성온도에 따른 2/65/35 PLZT 박막의 rosette 구조의 크기  
 Fig. 3. Size of rosette structure of 2/65/35 PLZT thin film with sintering temperature

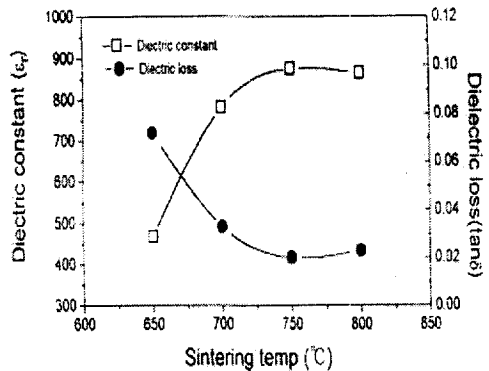


그림 4. 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 유전상수와 유전손실의 변화  
 Fig. 4. Variation of dielectric constant and loss of 2/65/35 PLZT thin film with sintering temperature

그림 5는 2/65/35 PLZT 박막의 두께에 따른 유전상수 변화를 나타낸 것이다. 박막은 1회 코팅 시 약 0.17 μm의 두께를 나타내었다. 박막의 두께가 1 μm 이하에서는 유전상수가 두께의 변화에 따라 크게 증가하였으나 그 이상에서는 거의 일정하게 나타났다. 박막이 얇을 경우 유전상수가 감소하는 것은 상부 전극과 박막사이의 계면상태에 따라 공간 전하층이

발생하여 이중층 캐패시터 구조와 같게 되므로 유전상수의 상대적으로 작아진다. 그러나 두께가 두꺼워지면 계면에 의한 영향이 작아지므로 유전상수는 거의 일정하게 된다.

그림 6은 소성온도에 따른 항전계 (coercive field)와 잔류분극(remnant polarization)의 변화를 나타낸 것이다. 항전계는 소성온도가 증가하면서 감소하여 최대 650°C에서 33.82 kV/cm 이었고, 잔류분극은 증가하여 800°C에서 39.83  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  이었다. 잔류분극이 증가한 것은 소성온도가 증가하면서 rosette구조의 성장으로 공간전하층이 감소하여 도메인 스위칭에 가담하는 영역이 넓어졌기 때문이고 항전계는 파이로클로상으로부터 페로브스카이트상으로 전이함에 따라 항전계는 감소하였다.

PLZT 세라믹스의 가장 중요한 특성은 투광성으로 전기광학소자로 응용되는 소자들은 50% 이상의 투광성을 가지고 있다. 물질의 광학적 특성은 구성원소의 성분 및 결정구조에 영향을 받고 또한 표면의 상태에 따른 광산란 및 굴절율의 국부적인 변화에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

그림 7은 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. 650°C와 700°C에서 소성

회)인 2/65/35 PLZT 박막은 최대투과율은 490nm에서 58.9%이고 340nm의 광흡수단을 나타내었다. 이것은 PLZT 벌크세라믹스의 370nm와 비교할 때 더 넓은 영역의 투과 파장범위를 갖고 있는 것을 알 수 있다.

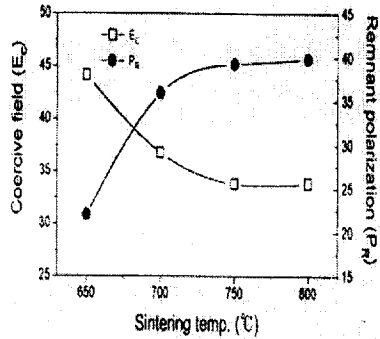


그림 6. 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 항전계와 잔류분극의 변화

Fig. 6. Variation of coercive field and remnant polarization of 2/65/35 PLZT thin film with sintering temperature

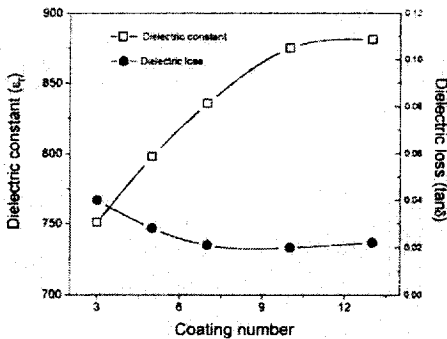


그림 5. 2/65/35 PLZT 박막의 두께에 따른 유전상수와 유전손실의 변화

Fig. 5. Variation of dielectric constant and loss of PLZT thin film with thickness

한 박막은 광학적 등방성인 파이로클로상의 넓은 분포로 인하여 광투과율이 높았다. 그러나 750°C에서는 높은 복굴절을 갖는 페로브스카이트 상의 급격한 변화에 의한 표면반사손실 및 투과광의 산란의 증가와 rosette구조 경계면에서의 굴절지수의 차이에 의한 광산란의 증가로 광투과율이 감소하였다.

750°C, 5분에 소성하여 두께 1.7  $\mu\text{m}$  (코팅횟수 10

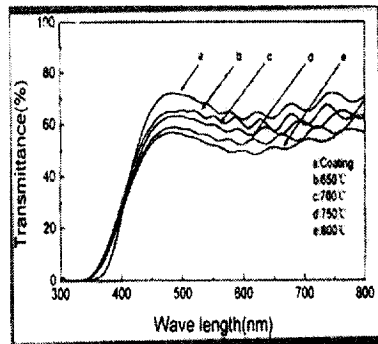


그림 7. 2/65/35 PLZT 박막의 소성온도에 따른 광투과율의 변화

Fig. 7. Variation of transmittance of 2/65/35 PLZT thin film with sintering time

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전기광학 소자용 2/65/35 PLZT 박막을 제조하기 위하여 Sol-Gel법을 이용하여 PLZT stock solution을 제조하고 ITO glass위에 스펀코팅 방법으로 다층박막을 형성시켜 급속열처리법으로 소성온도를 변화시켜가며 PLZT박막의 결정화 및 미세구조를 분석하여 최적의 소성조건을 결정하였다. 또한

전기광학소자로 응용시 필요한 PLZT박막의 유전상수, 유전손실, 이력곡선, 광투과율등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sol-Gel법에 의해 제조된 PLZT박막은 ITO glass 위에 급속열처리법으로 750℃, 5분간 소성하여 페로브스카이트상을 이루어 결정화되었다.
2. 2/65/35 PLZT박막의 rosette구조의 크기는 소성온도가 증가함에 따라 약 2.4μm ~15μm로 증가하였다.
3. 2/65/35 PLZT박막의 소성온도가 증가함에 따라, 유전상수는 증가하여 최대 875.02를 나타내었으며, 항전계는 최대 33.82 kV/cm에서 감소하였고, 잔류분극은 증가하여 최대 39.84 μC/cm<sup>2</sup>을 나타내었다.
4. 750℃에서 5분동안 소성한 2/65/35 PLZT 박막의 최대투과량은 490nm에서 58.9%이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의해 수행됨.  
과제관리번호 95-지-05

#### 참 고 문 헌

1. G. H. Haetling, "Improved Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics in the PLZT system," Vol 54(6), J. Am. Ceram. Soc., pp. 303-309, 1971
2. G. H. Haetling, " PLZT Electrooptic Materials and Application A Review," Ferroelectrics, Vol.75, pp. 25-55, 1987
3. G. H. Haetling, "Current Status of Thin/Thick Film Ferroelectrics, "Ceramic Trans., Vol.25, pp.1-15, 1992
4. C. E. Land, M. A Butler, and S. J Milne, "New Devices Using Ferroelectric Thin Film," IEDM, pp.251-254, 1989
5. C. J. Brinker, et al., "Review of Sol-Gel Thin Film Formation," J. Non-Cryst. Solids. Vol. 147-148, pp. 424-436, 1992
6. G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films by Sol-Gel Processing : Electrical, Optical, and Electro-Optic Properties," J. Appl. Phys.,Vol. 64(5) pp.2721-2724, 1988
7. H. W. Wang, D. A. Hall, and F. R. Sale, "Phase, Homogeneity and Segregation in PZT Powders Prepared by Thermal Deposition of Metal-EDTA Complexes Derived from Nitrode and Chloride Solutions," J. Am. Ceram. Soc., Vol.75(1) pp.124-130, 1992
8. A. H. Carim, et al, "Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74(6) pp.1455-1458, 1991
9. Leo N. Chapin and Sharon A. Myers, "Microstructure Characterization of Ferroelectric Thin Films Used in Nonvolatile Memories—Optical and Scanning Electron Microscopy," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.200, pp. 153-158, 1990
10. Goran Drazic and Tatian Beltram, "Microstructure Characterization of Sol-Gel Derived PLZT(9.5/65/35) Thin Films," Ferroelectrics, Vol.152, pp.49-54, 1994