

## 9/65/35 PLZT 박막의 유전적, 전기적 특성

강 종윤\*, 최 형욱, 백 동수, 윤 현상, 신 현용, 박 창엽  
연세대학교 전기공학과

### Dielectrical and Electrical Characteristics of 9/65/35 PLZT Thin Films

Chong-Yun Kang\*, Hyung-Wook Choi, Dong-Soo Paik, Hyun-Sang Yun, Hyun-Yong Shin, Chang-Yub Park  
Yonsei University Electrical Engineering

#### ABSTRACT

9/65/35 PLZT thin films were prepared by sol-gel processing and annealed by direct insertion. 9/65/35 PLZT thin films were poly-crystallized after direct insertion at 750°C for 30min. The grain size of film was 50 nm, coercive field was 28.2 kV/cm and remnant polarization was 3.68  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

#### 1. 서론

PLZT 세라믹스는 압전성을 응용할 수 있는 넓은 조성의 범위를 가지고 있을 뿐 아니라, 높은 광투과도와 큰 전기광학계수를 가지고 있는 것으로 알려져 전기광학재료로 광modulator, 광shutter, 광메모리, image storage 및 display 소자 등 전기광학소자로서 응용범위가 다양하다. 1980년대부터 PLZT박막에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 박막은 낮은 구동전압, 경제적인 제작, 디자인의 유연성, 집적화 등의 장점을 가지고 있으며 제조방법으로는 용융분야 및 목적에 따라 스퍼터링[1], CVD[2], laser ablation[3], sol-gel[4] 등의 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 전기광학계수가 큰 9/65/35 PLZT조성을 선택하여 경제적이며 조성제어가 쉬운 sol-gel법에 의하여 stock solution을 제조한 후 spin coating방법으로 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 박막을 형성하고 directing annealing에 의해 박막의 결정화 조건을 제시하였다. 제조된 박막에 상부전극으로 은을 사용하여 유전율 및 히스테리시스 곡선을 관찰하였다.

#### 2. 실험

PLZT 출발용액을 만들기 위한 방법은 몇가지 있으나 본 연구에서는 M. Sayer 등[5]이 제안한 방법에서 수정된 sol-gel법으로 제조하였다. Pb 아세테이트와 La 아세테이트는 초산을 용매로 하여 95°C에서 (Pb+La) 2g : 초산 1 ml의 비율로 four-neck 플라스크에서 용해하였다. Zr과 Ti alkoxide 용액은 조성비에 맞추어 평량하여 상온에서 5분간 서로 혼합한 후 초산과 n-propanol을 첨가하였다. 초산에 용해된 Pb 아세테이트와 Zr, Ti가 섞인 두 용액은 다시 40°C에서 30분간 자석 교반기를 이용하여 고르게 교반시킨 후 2 mol의 중류수를 첨가하고 ethylene glycol을 첨가하여 표면의 균열을 방지하고 평활성을 증대하고자 하였다. 수화되는 속도를 조절하기 위하여 초산을 0.2 mol 첨가한 후 최종적으로 n-propanol을 첨가하여 0.5 M로 맞추어 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 5000 rpm으로 30초간 코팅하여 박막을 형성한 후 hot plate를 이용하여 400°C에서 박막을 건조하였다. 박막의 두께를 조정하기 위하여 위의 공정을 5회 반복하였다. 준비된 박막을 direct insertion으로 500 ~ 800°C에서 30분간 열처리하였고 유전율 및 히스테리시스 곡선을 관찰하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

제조된 박막의 결정화 과정을 조사하기 위하여 5회 coating하여 직접삽입법으로 30분간 소성한 열처리 온도에 따른 X-선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타내었다.

500°C에서 열처리한 시편은 아직 결정화되지 않은 비정질(amorphous)상태이고 650°C에서 열처리한 경우에는 각 결정면의 피크 및 pyrochlore상의 피크가 검출된 것으로 보아 비정질 상태가 pyrochlore상과 perovskite상이 혼재된 구조로 전이되

있음을 알 수 있었다. 750°C에서 열처리한 박막은 perovskite 구조의 피크만이 관찰되었다.

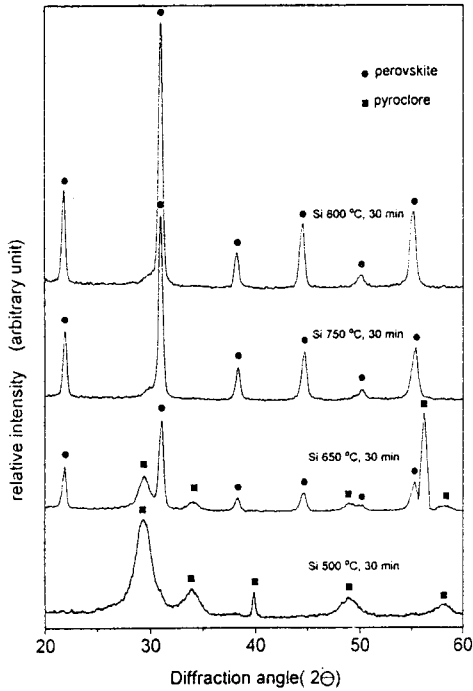


그림 1. 소성 온도에 따른 XRD 분석

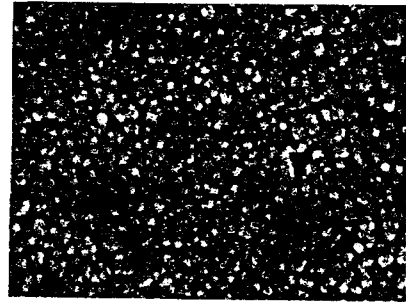
제작된 시편의 그레인 크기 및 경계 이상의 분포, 공공 등의 소결 상태를 관찰하기 위하여 5회 coating하여 750°C 30분 소성한 박막을 전자현미경으로 미세구조를 조사한 결과는 그림 2와 같다. 파단면을 통하여 시편의 두께를 확인하였고, 표면사진으로 그레인 크기를 측정한 결과 그레인 크기는 50 nm이고 두께는 7100 Å이었다.

그림 3, 4는 열처리 시간을 30분으로 하여 5회 coating한 박막에 대하여 열처리온도를 변화시키며 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 앞서 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 9/65/35 PLZT 박막을 750°C로부터 perovskite 구조를 형성하기 시작한 결과와 마찬가지로 600°C에서 열처리된 박막은 이차상의 존재로 유전상수가 735이었으나 소성온도가 증가함에 따라 유전상수도 증가하여 750°C에서 1320이었다. 유전손실은 온도에 따라 0.02 ~ 0.03 정도로 큰 변화가 없었다.

그림 5는 9/65/35 PLZT 박막의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도는 140°C로서 벌크 PLZT 세라믹스의 큐리온도 [6] 90 ~ 110°C와 비교할 때 약간 증가된 경향은 있으나 이는 Adachi [7] 등이 rf-magnetron sputtering 방법으로 제조한 9/65/35 PLZT 박막의 경우 큐리온도가 240°C 정도로 보고한 것과 마찬가지로 벌크 세라믹스에 비하여 큐리온도가 증가하였

다.

그림 6은 800°C에서 30분간 소성한 박막의 히스테리시스 곡선으로 1 kHz, 0 ~ ±10 V의 정현파를 가하면서 47 nF의 표준 캐패시터를 연결하여 측정하였으며 잔류분극은 3.68 μC/cm<sup>2</sup>, 항전계는 28.2 kV/cm로 슬림형의 곡선을 나타내었다.



500 nm

(a) 표면



1 μm

(b) 단면

그림 2. PLZT 박막의 SEM 사진

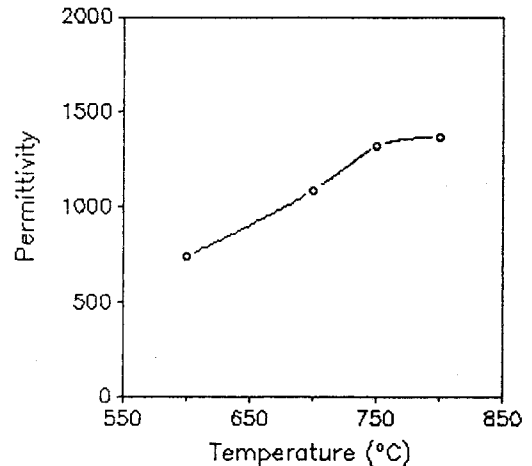


그림 3. 열처리 온도에 따른 유전율의 변화

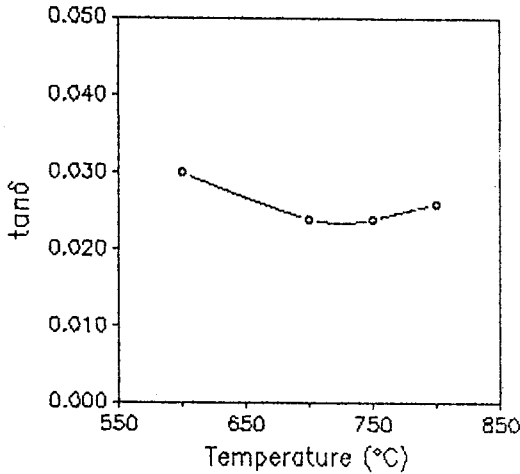


그림 4. 열처리 온도에 따른 유전손의 변화

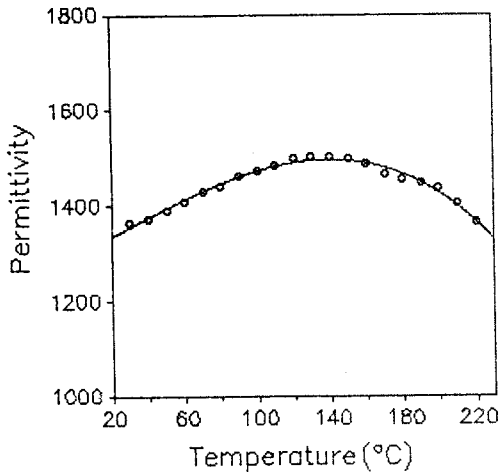
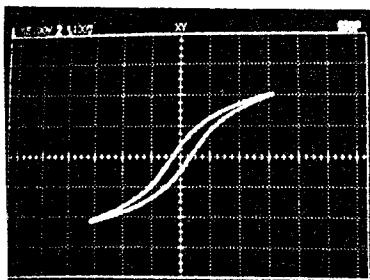


그림 5. 유전율의 온도의존성



Pr : 3.68( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

Ec : 28.2(kV/cm)

그림 6. 9/65/35 PLZT 박막의 히스테리시스 곡선

#### 4. 결론

Sol-gel법에 의해 제조된 9/65/35 PLZT용액을 5회 코팅하여 제작된 박막은 직접압입법으로 750°C, 30분에 열처리함으로써 결정화가 이루어짐을 알 수 있다.

그레인 크기는 50 nm이고 유전율은 1320정도이었으며 유전손은 0.024이었다. 벌크세라믹스에 비하여 그레인 크기가 작아졌기 때문에 유전율이 감소하였으며, 큐리온도는 140°C이었다. 히스테리시스 곡선으로부터 잔류분극은 3.68  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 28.2 kV/cm인 슬립형 곡선을 나타내었다.

#### 참고문헌

- [1] S.B. krupanidhi, et al., J. Appl. phys., Vol. 54(11), pp 6601-6609, 1983
- [2] M. Okada, K. Toniuga, and T. Araki, Jap. J. Appl. Phys., Vol. 29(4) pp 718-722
- [3] k. Ramkawa, et al., MRS Symposium Proc., Vol. 200, pp 121-126, 1990
- [4] S. L. Swartz, S. T. Bright, and J. R. Busch, Ceramic Transactions, Vol. 14, pp. 159-178, 1990
- [5] G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, J. Appl. phys., Vol. 64(5), pp. 2717-2724, 1988
- [6] G. H. Haertring and C. E. Land, J. Am. Ceram. Soc., 54(1) pp1-11, 1991
- [7] H. Adachi Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, J. Appl. Phys., 60(2), pp736-741, 1986