

Sol-Gel법으로 제작한 X/65/35 (X=6~11) PLZT 박막의 전기 및 광학 특성

논문
11-3-11

Electrical and Optical Characteristics of X/65/35 (X=6~11) PLZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

강종윤*, 장낙원*, 백동수*, 최형욱**, 박창엽*

(Chong-yun Kang, Nak-Won Jang, Dong-soo Paik, Hyung-Wook Choi, Chang-Yub Park)

Abstract

In this study, PLZT stock solutions around x/65/35 (x=6~11) ferroelectric region were prepared by Sol-Gel method and deposited on ITO-glass by spin-coating method. The thin films were annealed by RTA(rapid thermal annealing). The variations of crystallographic structure of the thin films were observed using XRD and hysteresis curves, dielectric characteristics, and optical transmittances were measured in order to investigate the characteristics of the thin films.

The thin films were crystallized at 750°C for 5 min by RTA. Relative dielectric constant and optical transmittance increased with increasing La content. Although the thin films experienced narrowing of their hysteresis loops with increasing La content, Ec and Pr were higher for thin films than for bulk materials.

Key Words(중요용어) : PLZT Thin film(PLZT 박막), Sol-gel(졸-겔법), Electrical characteristics(전기적 특성), Optical characteristics(광학 특성)

1. 서 론

PLZT 세라믹스는 광서터, 광변조기, 컬러 필터, 광표시 소자, 영상 저장 소자 등으로 응용될 수 있는 높은 투광성과 일차, 이차 전기광학 효과 및 광메모리 효과 등 다양한 전기광학 특성을 가진다. 또한 빠른 응답 속도, 넓은 시각, 다양한 광 변조 특성 등의 장점을 가지고 있다. 그러나, 구동 전압이 높고, 집적화가 곤란하며, 제작 비용이 높고, 제작시 크기의 제한이 따른다는 문제점 등이 제기되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 들어 PLZT 세라믹스를 박막화하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 Sol-Gel 법에 의한 박막의 제조는 화학적 조성 제어가 용이하고, 균일한 막의

제조가 가능하며, 제조 원가가 낮고, 소결시 소결 온도가 낮다는 장점 등에 의해 그 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁾²⁾.

PLZT 박막은 그레인의 크기가 매우 작으며, 기판의 존재에 따른 속박 효과 등에 의해 PLZT 세라믹스와 다소 다른 물질 특성을 보이므로³⁾, 벌크 형태 PLZT 세라믹스의 특성을 박막 PLZT 세라믹스에 적용한다는 것은 큰 무리가 따른다. 이에 박막 PLZT 세라믹스의 응용 개발에는 그 물성 조사가 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 PLZT 세라믹스의 슬립 루프 영역 근방의 조성들을 선택하여 Zr/Ti비를 65/35로 고정시키고 La의 첨가량을 변화시켜 Sol-Gel 법에 의해 stock solution을 제작하고 ITO glass위에 스�핀 코팅한 후, 급속 열처리법으로 소결시켜 PLZT 박막을 제작하였다. 결정 구조의 변화, 전기적 특성과 광학적 특성을 조사하므로써 이차 전기광학 효과에 의한 광서터, 광변조기 등으로의 응용 가능성을 조사하였다.

* : 연세대학교 전기공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134, Fax:02-393-3973
E-mail: nwjang@bubble.yonsei.ac.kr)

** : 경원대학교 전기전자공학부
1997년 6월 28일 접수, 1997년 12월 10일 심사완료

2. 실험

PLZT stock solution은 아래의 방법으로 제작하였다. 우선 Pb 아세테이트와 La 아세테이트는 초산을 용매로 하여 95°C에서 1시간 동안 용해하였으며, 소결시 발생하는 Pb의 휘발을 보상하기 위하여 Pb 아세테이트를 10 wt% 과잉 첨가하였다. 한편 Zr과 Ti 알콕사이드 혼합 용액의 homogeneity를 유지하기 위해, 혼합시 초산과 프로판올을 첨가한 후, 40°C에서 1시간 동안 교반시켰다. 두 혼합 용액을 다시 40°C에서 30분간 혼합시킨 후, 수화를 위해 2 mol의 물을 첨가하고, 박막의 균열 방지와 평활성 향상을 위하여 에틸렌 글리콜을 소량 첨가하였다. 한편, 수화 속도를 제어하기 위해 0.2 mol의 초산을 첨가하였고, 끝으로 적당량의 프로판올을 첨가하여 용액의 농도를 0.5 molar로 하였다.

투명한 PLZT 박막의 제조를 위해 ITO 전극이 100 nm 입혀진 유리 기판을 사용하였다. 스핀 코터로 5000 rpm 속도로 30초간 회전시켜 PLZT 박막을 형성시킨 후 400°C에서 건조하였다. 한편 스핀 코팅과 건조를 반복하여 1.7 μm 두께의 박막을 제작하였다. 박막의 소성은 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA) 방법으로 750°C에서 5분간 열처리하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 은을 진공 증착하여 상부 전극으로 사용하였다.

박막의 결정화 특성을 관찰하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 이력곡선을 이용하여 항전계와 잔류 분극값을 측정하였으며, 각 조성의 정전 용량 및 유전 손실, 광투과율 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

PLZT세라믹스의 슬립 루프 영역 근방의 조성으로 제작된 PLZT 박막의 결정성과 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였다.

그림 1은 PLZT 박막의 Zr/Ti비를 65/35로 고정시키고 La 첨가량 증가에 따른 XRD 실험 결과이고, 그림 2는 그림 1에서 (200)면과 (211)면의 피크가 나타나는 회절 각을 이용하여 계산한 격자 상수(d) 및 능면체 각(a)의 변화를 나타낸 것이다. La의 첨가량이 증가함에 따라 격자 상수는 감소하고, 능면체 각은 증가하였으나, 그 경향은 점차 둔화되었다. 이 결과로 결정 구조는 능면체상에서 유사 입방정으로 전이되었음을 알 수 있다.

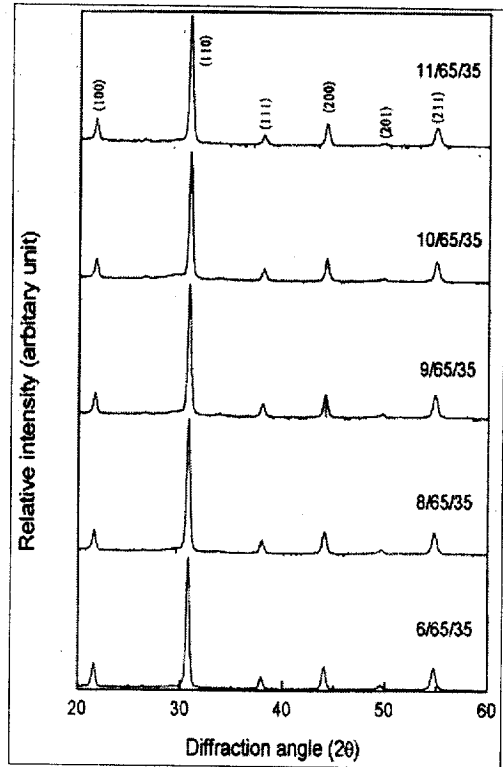


그림 1. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT박막의 XRD 모양

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

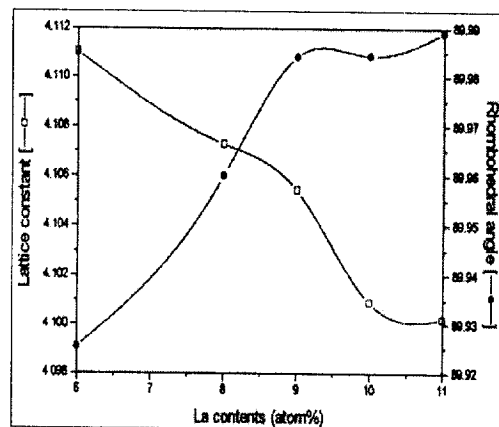


그림 2. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT박막의 격자 상수와 능면체 각의 변화

Fig. 2. Variation in lattice constant and rhombohedral angle of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

그림 3은 La첨가량에 따라 관찰한 히스테리시스 곡선 사진이며, 그림 4은 그림 3에서 계산한 항전계와 잔류 분극의 변화를 나타내었다.

La의 첨가량이 증가할수록 히스테리시스 곡선은 잔류 분극과 항전계가 감소하여 슬립화 경향을 나타내고 있으나, 감소 경향은 점차 둔화되었다. 벌크 형태의 9/65/35 세라믹스의 경우 슬립형의 히스테리시스 곡선을 보이나, 본 연구에서 제작한 박막 9/65/35는 잔류 분극과 항전계가 벌크에 비해 다소 높아 강유전 메모리 히스테리시스 곡선과 유사한 형태를 나타내었다. La가 10 atom%, 11 atom%, 첨가된 경우에도 비슷한 현상을 나타내었다. 항전계가 증가하는 것은 기판 위에 박막 제작시 기판의 영향에 의해 박막 domain 내의 분역 반전이 억

제되는 속박 효과(clamping effect)에 의한 것으로 사료된다⁵⁾.

또한 인위적 스트레스를 인가한 PLZT 세라믹스의 경우 분극이 발생하여 잔류분극이 증가한 Gu

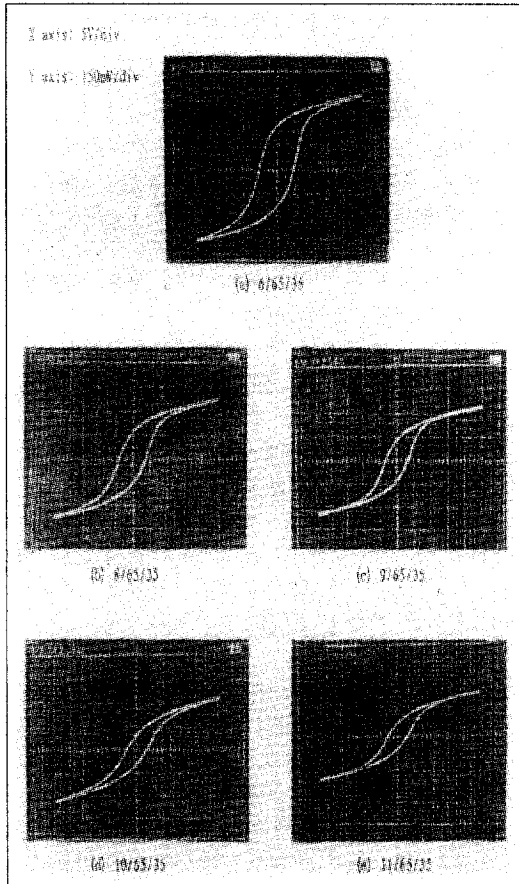


그림 3. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT 박막의 히스테리시스 곡선
 Fig. 3. Hysteresis curves of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

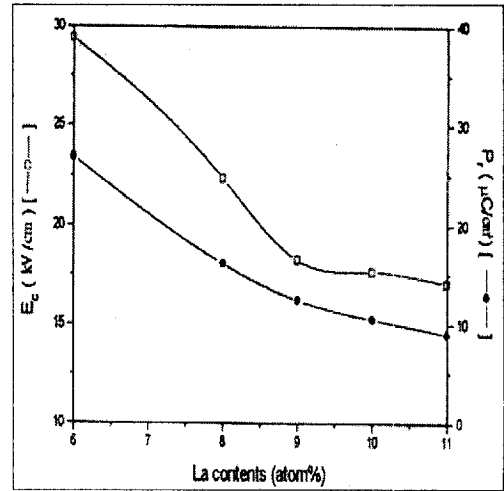


그림 4. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT박막의 잔류 분극과 항전계의 변화
 Fig. 4. Variation in Pr and Ec of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

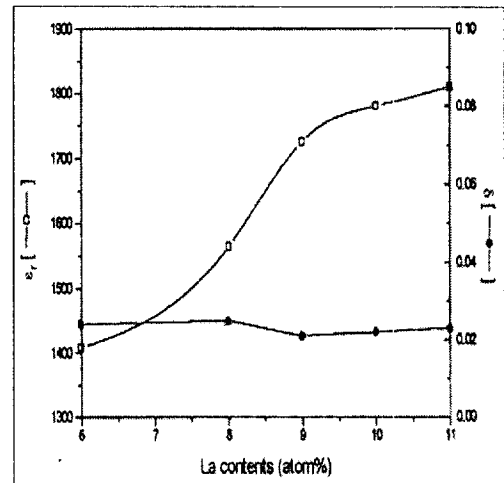


그림 5. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT 박막의 비유전율과 유전손의 변화
 Fig. 5. Variation in relative dielectric constant and dielectric loss of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

등의 연구⁶⁾와 박막을 형성시킬 때 발생하는 스트레스에 대한 Desu 등의 연구⁷⁾결과에 미루어 보아 박막 제작시 기판에 의해 발생한 Stress의 영향으로 잔류 분극이 증가한 것으로 사료된다.

각 조성의 비유전율과 유전 손실을 그림 5에 나타내었다. La의 첨가량이 증가할수록 비유전율은 증가하였고, 유전 손실은 조성과 상관 없이 비슷한 값을 나타내었다.

그림 6는 유전 상수의 온도 의존성을 나타낸 것으로서, La의 첨가량이 증가함에 따라 큐리 온도가 감소하는 경향을 보이다가 9 ~ 11 atom% 첨가되었을 때는 큐리 온도의 변화가 거의 없었다. La의 첨가량이 증가함에 따라 PLZT 박막의 결정 구조가 능면체상에서 유사 입방정으로 전이됨에 따라 큐리온도의 감소가 일어나는 것으로 사료된다. 조성에 따른 상대 유전율과 큐리 온도 변화의 결과로부터, 본 연구에서 Sol-Gel 법에 의해 제작된 PLZT 박막의 경우 벌크 형태와 달리 La의 첨가량이 9 ~ 11 atom%인 조성의 PLZT 박막은 모두 슬립화 되는 경향을 보인다.

그림 7은 La의 첨가량에 따른 광 투과율의 변화로서, La의 첨가량이 증가함에 따라 결정 구조가 능면체상에서 유사 입방정으로 변해가면서 광학적 등방성이 증가하여 거의 전 파장에 걸쳐 광 투과율이 증가하였고, 9 ~ 11 atom%인 조성의 경우 광

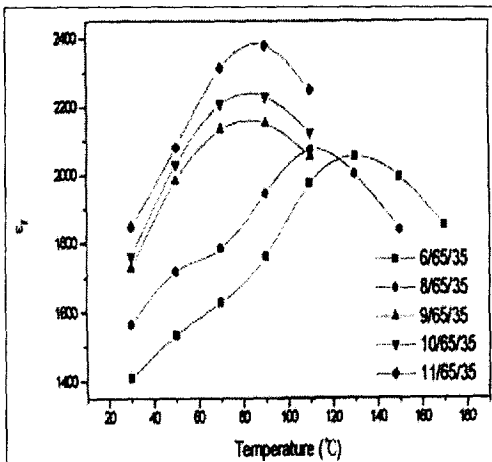


그림 6. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT 박막의 비유전율의 온도 의존성
 Fig. 6. Temperature dependence of relative dielectric constant of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

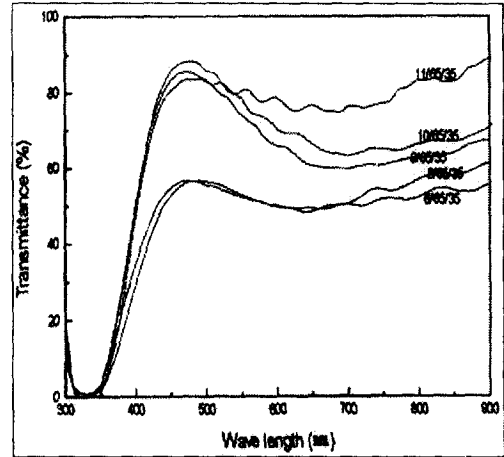


그림 7. La 첨가량에 따른 X/65/35 PLZT 박막의 광 투과율
 Fig. 7. Transmittance of X/65/35 PLZT Thin Films with La contents

투과율이 70%이상으로 높은 투과율을 나타냈으며, 벌크 형태의 경우 광 흡수단이 370 nm에서 형성되었던 것에 비해 본 연구에서 제작된 PLZT 박막의 경우 350 nm 이하에서 형성되어 더 넓은 영역의 투과 파장 범위를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PLZT세라믹스의 슬립 영역 근방에 해당하는 조성을 선택한 후, Sol-Gel 법으로 PLZT stock solution을 제조하였다. ITO-유리 기판 위에 스핀 코팅한 후 급속 열처리 법으로 박막을 제작하였다. 제작된 박막의 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. x/65/35 (x=6~11) PLZT 박막에서 La의 첨가량이 증가함에 따라 결정 구조는 능면체상에서 유사 입방정으로 전이되어 가며, 광학적 등방성이 증가하여 광 투과율은 증가하였다.
2. La의 첨가량이 증가함에 따라 항전계와 잔류 분극은 감소하여 히스테리시스가 슬립형으로 변해가나 점차 그 감소 경향은 둔화되었으며, 비유전율은 증가하고 큐리온도는 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원으로 수행됨. 과제관리번호: 95-지-05

참 고 문 헌

1. G. H. Haertling, "PLZT Thin Films Prepared from Acetate Precursors," *Ferroelectrics*, Vol.116, pp.51-63, 1991
2. N. J. Phillips and S. J. Milne, "Sol-Gel Derived Lead Titanate Films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.147, pp. 285 - 290, 1992
3. C. D. E. Lakeman and D. A. Payne, "Processing Effects in the Sol-Gel Preparation of PZT Drived Gels, Powders and Ferroelectric Thin Layers," *J.Am. Ceram. Soc.*, Vol.75(11), pp.3091-3096, 1992
4. 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
5. G. H. Haertling, "An Acetate Process for Bulk and Thin Film PLZT," *IEEE 7th International Symposium on Application of Ferroelectrics*, pp.292-295, 1990
6. W. Y.Gu, et al, "Effects of Thermal Treatment on the Electrical Properties in Relaxor PLZT Ceramics," *Ferroelectrics*, Vol.89, pp.221-230, 1989
7. Seshu B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films," *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol.200, pp.199-204,1990