

졸-겔법에 의한 PZT 합성과 박막제조

오영제 · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹소재연구소
(1991년 8월 19일 접수)

Sol-Gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films

Young-Jei Oh and Hyung-Jin Jung

Division of Ceramics, KIST
(Received August 19, 1991)

요 약

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말 및 박막을 졸-겔법에 의한 알콕사이드 용액으로 제조하였다. 물의량, 촉매종류와 양에 따라 제조된 각 용액의 겔화, 건조분말의 열분해 및 결정화 거동 등을 조사하고 Si 및 Pt 기판상에 스프인코팅법으로 제조된 PZT 박막의 특성을 평가하였다. 합성시 생성된 에스테르는 겔이 완전 건조된 후에야 제거되며, PZT 겔의 열분해 특성변화는 물의량, 촉매종류, 촉매량의 순서에 의한다. 건조분말은 250°C에서 결정성 Pb가 일시적으로 생성되며, 박막내 perovskite상 생성에는 염기성 촉매의 사용이, 또 치밀한 박막구조에는 산성촉매의 사용이 보다 효과적이다. RBS 분석결과, 700°C에서 열처리 시간이 증가되면 다량의 Pb가 Si 기판쪽으로 확산 이동되고, 또 박막 일부 grain을 중심으로한 부분적 치밀화로 인하여 형성된 기공이 전기적 특성의 결함요인이 된다.

ABSTRACT

Lead zirconate titanate(PZT) powders and thin films were prepared from an alkoxide-based solution by sol-gel method. Gelation of synthesized complex solutions, pyrolysis and crystallization behaviors of the dried powder were studied in accordance with a water content and a catalyst. PZT thin films were formed by spin-casting method on silicon and platinum substrates, and characterized. Ester produced from the reactions was completely removed when drying of the gel was finished. Pyrolysis property of the dried PZT gels were changed in order water content, class of catalyst, and quantity of catalyst. Crystalline Pb phase was transiently formed near 250°C. Basic catalyst is good additive for a formation of perovskite phase in the films, and acidic catalyst for a densified film structure. By the analysis of RBS, Pb element in the PZT films were diffused into silicon substrate, and the pores, may be produced due to local densification around some grains in the films, make an origin of fault in microstructure when holding time goes to be longer at 700°C.

1. 서 론

최근 수년 동안 전자 및 전기광학 장치(electro-optic device)에 이용될 강유전성 박막에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 적외선 감지용 초전형 센서(pyroelectric sensor)¹⁾, 비휘발성 메모리^{2,3)}, 표면탄성파(SAW)의 기판⁴⁾ decoupling 커패시터⁵⁾ 및 ferroelectric gate FETS⁶⁾ 등과 같은 신물질에 이용될 강유전성 박막들로서는 Pb(Zr, Ti)O₃, (Pb, La)(Zr, Ti)O₃, PbTiO₃ 및 BaTiO₃, KNbO₃, PMN, (Sr, Ba)Nb₂O₆화 (Pb, Ba)Nb₂O₆ 등과 같은 tung-

sten-bronze형 강유전체 재료들이 주 연구대상이 되고 있다^{7,8)}.

강유전체 박막제조에 있어 지금까지는 sputtering 법⁹⁻¹¹⁾과 같은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법(PVD)이 주로 이용되어 왔으나 이 방법은 큰 면적을 코팅하기에는 두께가 일정치 못할 뿐만 아니라 장치비가 고가이며 또 고품질의 박막을 얻는데 크게 제한을 받아왔다. 따라서 최근 CVD, MOCVD¹²⁾ 및 Sol-Gel법¹³⁻¹⁶⁾ 등을 이용한 박막제조기술이 화학당량적 제어, 균질박막제조, 저온소성 및 제조원가 경감 등의 이유 때문에 활발히 연구되고

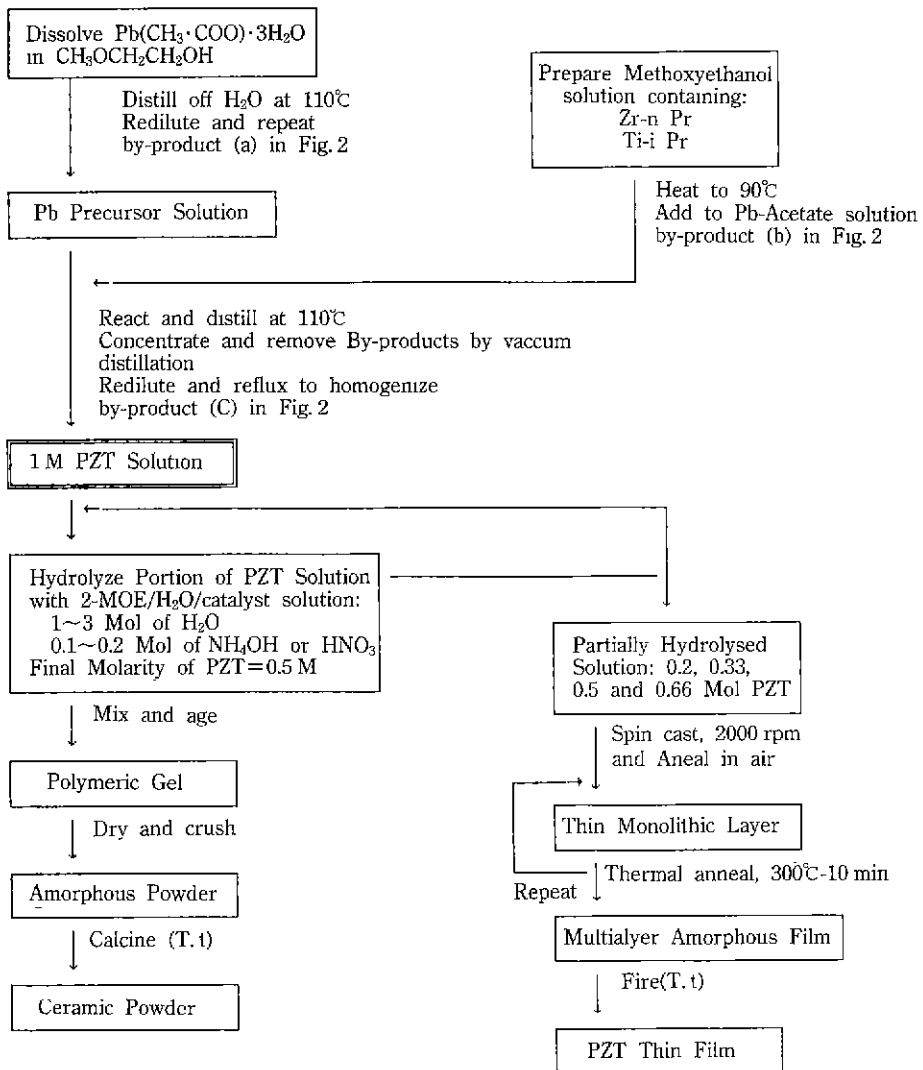


Fig. 1. Flow diagram for the processing of PZT gels and films.

있다.

본 연구는 압전성 이외에 초전성까지도 보유하여 광범위한 활용능력이 있는 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 계 세라믹스를 선정하였으며, 박막제조 기법으로는 metal-organic(alkoxide) precursors를 이용한 sol-gel 스펀코팅법을 이용하였다. 연구내용은 PZT계의 sol-gel 합성법 및 촉매의 종류와 첨가된 양에 따른 FTIR 분석과, 제조된 각 분말의 열분석, 상전이 등과 같은 특성조사와 더불어 silicon wafer 또는 백금 판상에 코팅된 PZT 세라믹박막의 전기적 특성 측정과 RBS 분석에 의한 박막의 평가를 포함한다.

2. 실험방법

2.1. 용액제조

본 연구에서 택한 조성은 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 이었으며 이의 hydrolyzed complex alkoxide 용액의 합성과 박막화 및 열처리 공정도는 그림 1과 같다.

복합 알콕사이드 용액은 methoxyethanol을 용매로 하였으며, 출발원료로는 lead acetate tri-hydrate(Alfa사), zirconium n-propoxide(Alfa사, 70% in propanol) 및 titanium iso-propoxide(Aldrich사)를 사용하였다.

lead alkoxide는 알콜성 용매에 불용성일 뿐만 아니라 저장시에도 불안정하기 때문에 lead acetate를 선택하였다.

모든 용액은 건조조소 분위기 또는 진공상태하에서 Schlenk apparatus를 이용하여 제조하였다. Pb precursor 용액은 건류를 2회 반복시켜 제조하였으며 Zr-Ti precursor 용액과 결합을 쉽게 하기 위하여 1 Molar가 되도록 농축시켰다. Pb와 Zr-Ti 두 종류의 precursor 용액은 상온에서 혼합시킨 다음 110°C에서 반응 건류시켰다. 이때 주로 methoxyethyl acetate 등과 같은 부산물을 완전히 제거시키기 위하여 2-MOE로 보충시키면서 진공 건류하여 최종적으로 안정한 1 molar의 PZT 용액을 합성하였다.

2.2. 겔화 및 박막형성

Bulk gel은 1 M PZT 용액과 동일체적의 2-methoxyethanol hydrolysis solution을 혼합시켜 제조하였다. 이때 2-MOE hydrolysis solution은 1~3 mol의 H₂O와 0.2 mol의 additive(NH₄OH 또는 HNO₃)를 함유하고 있다. 1 M PZT당 각 1, 2, 3 mole의 물을 혼합시킨 경우 모두 투명한 PZT gel들을 얻을 수 있었다.

각 겔들은 140°C에서 12시간 건조시켜 알루미늄이나 mortar내에서 분쇄시킨 다음 공기 중에서 열처리하여 세라믹분말로 제조하였다.

한편 박막형성은 P형의 Si wafer 및 platinum 기판 상에서 spin-casting법으로 시도하였다. 이때 PZT의 최종농도는 미리 제조한 hydrolysed solution을 이용하여 각 0.2, 0.33, 0.5 및 0.66 mol이 되도록 한 뒤 약 1주일간 agng시켰다. 이렇게 얻어진 partially hydrolyzed solution을 0.4 μm filter가 장착된 주사기로 점적시켜 2,000 rpm에서 50초 동안 spin-cast하였다. 박막은 예비실험에서 선정된 300°C에서 10분간 건조시킨 다음 deposition을 반복시켜 multilayer화하였으며 최종적으로 소정의 각 온도에서 열처리하여 PZT 박막을 얻었다.

2.3. 특성분석

PZT 용액 합성시 생성물 및 distillate의 물성관찰과 열처리 분말의 구조분석을 위하여 상온에서 Mattson사의 FTIR spectroscope를 이용하였다. 이때 액상 또는 분말의 시료들은 KBr window 또는 pellet를 이용하였다.

건조된 polymeric gel 분말은 10°C/min의 승온속도로 공기 중에서 Rigaku사의 DTA, TGA 분석을 행하였다. 졸-겔 분말과 PZT 박막이 본 연구에서 최종적으로 원하는 perovskite상을 함유하고 있는지와 또 PZT 박막이

배향되어 있는지를 결정하기 위하여 Phyllips사의 CuKα, XRD를 이용하였다.

Perovskite상의 함유량은 아래 (1)식과 같이 perovskite상과 pyrochlore상의 회절강도 100피크의 비로서 구하였다.

$$\% \text{ perovskite} = \frac{I(100)_{\text{per}}}{I(110)_{\text{per}} + I(222)_{\text{pyro}}} \times 100 \quad (1)$$

막의 두께 및 미세구조 관찰은 Akashi사의 SEM을 이용하였다. 박막의 전기적 특성은 platinum 기판상에 제조된 PZT 박막에 한하여 측정하였는데, 이때 상부 전극은 gold sputtering으로 형성시켰다. 박막의 비유전상수는 HP 4192A Impedance Analyser를 이용하여 측정하였으며, Si 기판상에 제조된 PZT 박막으로 RBS 분석을 행하였다.

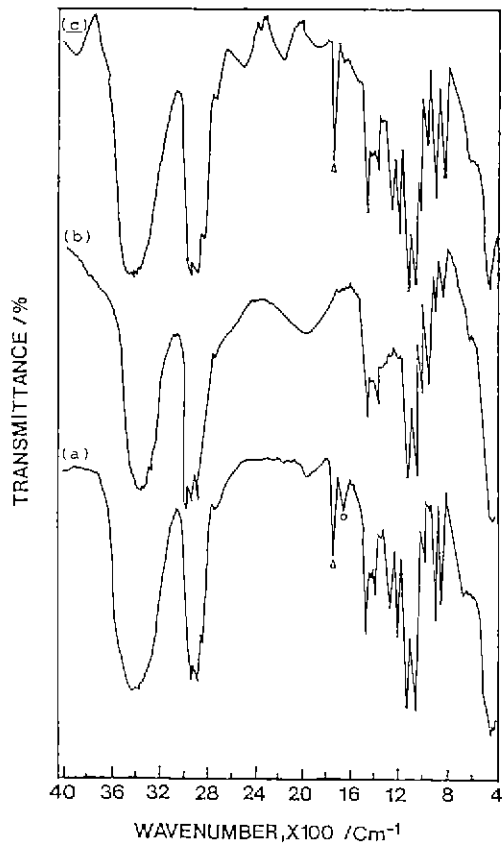


Fig. 2. FTIR spectra of by-product solution. (a) distillate of Pb(Ac)₂·3H₂O+ROH (b) distillate of Zr(n-Pr)₄+Ti(i-Pr)₄+ROH (c) (a)+(b) (R=CH₃OCH₂CH₂)

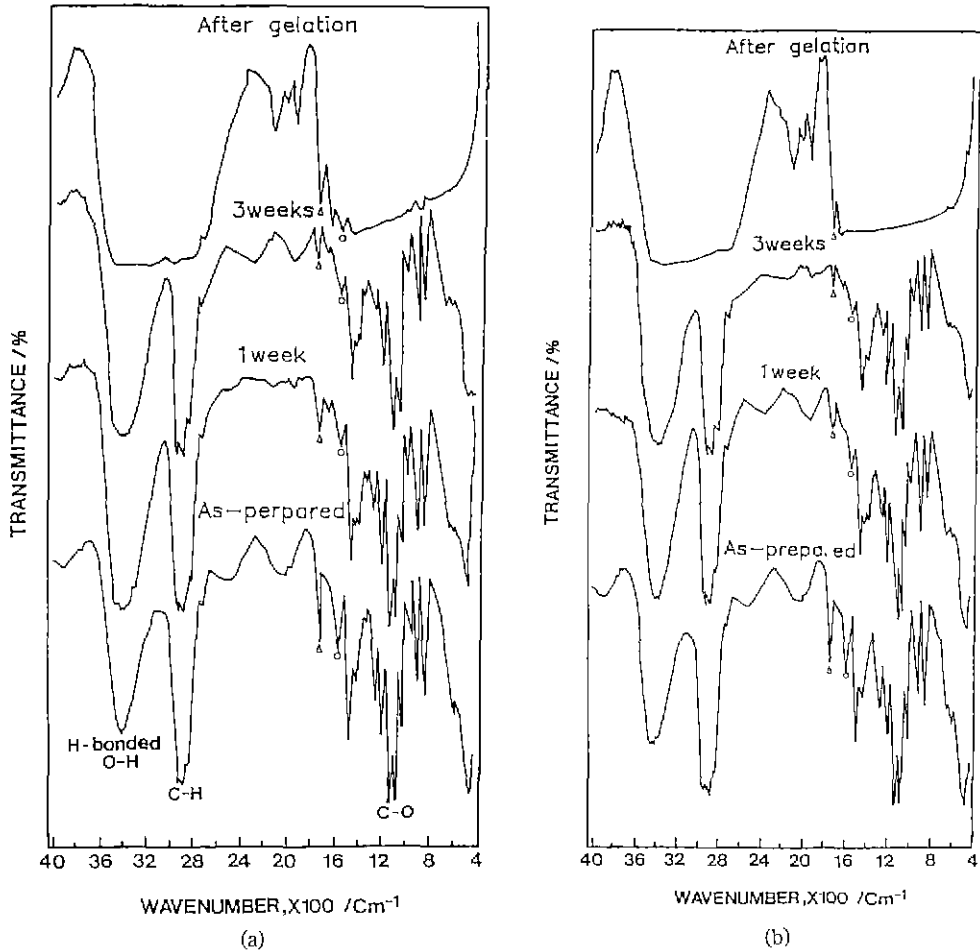


Fig. 3. FTIR spectra of the gelation of PZT materials hydrolyzed with (a) 2 M $\text{H}_2\text{O}/0.2\text{ M HNO}_3/2\text{-MOE}$, and (b) 1 M $\text{H}_2\text{O}/0.2\text{ M NH}_4\text{OH}/2\text{-MOE}$ solutions.

3. 결과 및 고찰

3.1. PZT 복합용액 제조

Fig. 2는 용액 제조시 생성된 부산물에 대한 FTIR 분석자료로서 여기에 해당되는 스펙트럼을 Fig. 1에 표시하였다. 가수분해나 중화도중 물의 감소는 H-O-H 변각모드를 통하여 관찰할 수 있다. Fig. 2의 (a)에서 보던 1654 cm^{-1} 근처에서의 흡수는 H-O-H 변각진동(bending vibration) mode에 해당되는 피크로서 lead acetate trihydrate로부터의 탈수를 확인할 수 있다. 또 1740 cm^{-1} 근처의 C=O 신축진동(stretching vibration) mode로 보아 에스테르화 반응을 확인할 수 있다. 한편 Fig. 2(C)로부터 PZT 용액 합성시에도 에스테르가 마지막 단계까지 추출되고 있음을 알 수 있는데, 출발원료 중 사용된

propoxide의 반응 때문에 에스테르가 생성되는 것으로 생각된다. 이는 PbTiO_3 제조시 용액이 진류될 때 알콜과 약간의 에스테르 생성시킨 Li 등의 결과와도 잘 일치하고 있다¹⁷⁾.

3.2. 겔화(Gelation)

Fig. 3(a)는 2 M $\text{H}_2\text{O}/0.2\text{ M HNO}_3/2\text{-MOE}$ 용액으로 가수분해시켜 얻은 transparent한 PZT겔의 aging에 따른 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있다. Δ 로 표시된 에스테르의 C=O 신축진동모드와 1558 cm^{-1} 근처의 COO 신축진동모드는 시간이 경과함에 따라 투과율이 증가되고 있는데, 이는 polycondensation 과정 중 에스테르화 반응이 진행되고 있음을 의미하고 있다. 이외에도 3400 cm^{-1} 근처의 H-O-H 신축진동피크와 2800 cm^{-1} 부근의

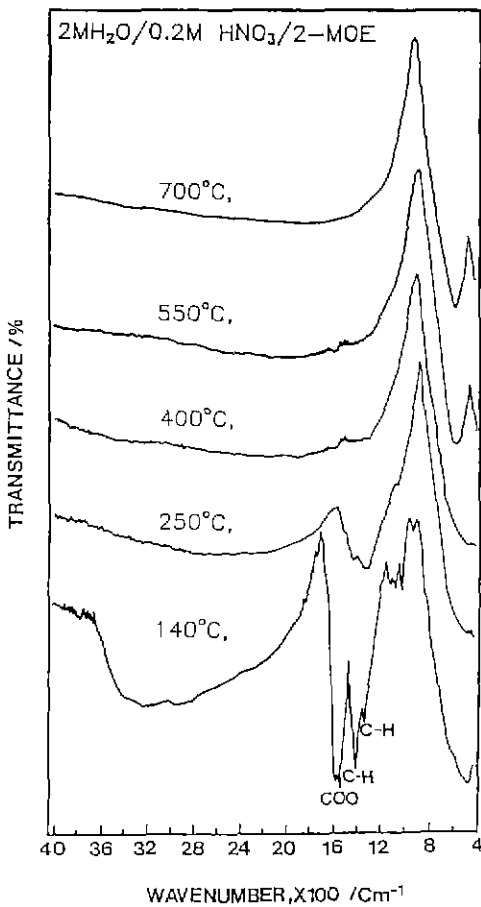
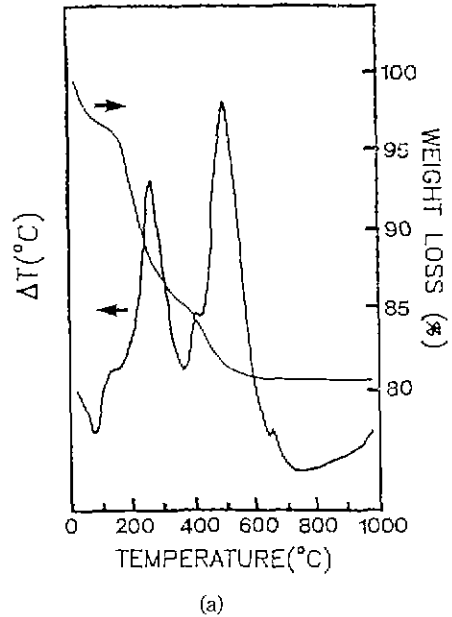


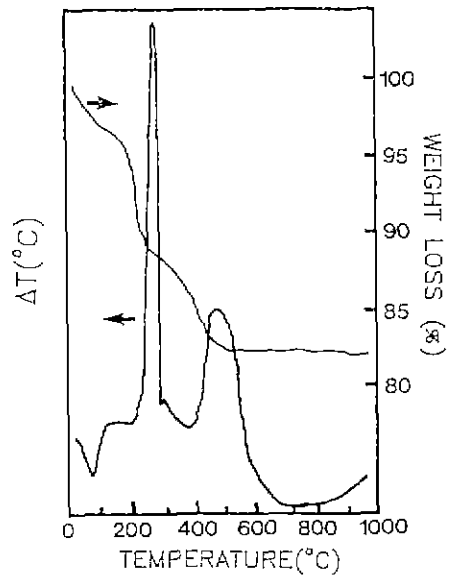
Fig. 4. FTIR spectra of heat treated PZT materials annealed at each temperature for 2 hours.

C-H 신축진동피크들로부터 알콜 등의 solvent가 휘발되고 있음을 알 수 있으나, 이들은 겔화 도중이나 겔화가 완료된 후에도 gel network내에 아직도 남아있음을 보여주고 있다.

C=O 신축진동모드는 PbTiO₃와 PbZrO₃ 각각의 경우 겔화가 완료된 직후에 소멸됨에 반하여^{17,18)} PbZrO₃-PbTiO₃계인 경우에 있어서는 겔화 완료 후에도 겔구조내에 에스테르기가 여전히 소량 존재하고 있었으나 이 피크는 겔화 후 시간이 지남에 따라 점차 소멸되었다. 한편 1654 cm⁻¹ 근처의 H-O-H 변각진동피크 역시 겔화 완료 후에도 여전히 존재하고 있어 가수분해에 의한 H₂O가 겔구조내에 포함되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 물 1 mol로, 또 촉매를 염기성 NH₄OH로 변화시킨 PZT 겔에서도 유사한 경향을 보여(Fig.3(b)), 물의량이나 촉매의 종류는 겔의 구조변화보다 주로 gelling time에



(a)



(b)

Fig. 5. DTA and TG curves of the dried PZT gels hydrolyzed with (a) 1 M H₂O/0.1 M NH₄OH/2-MOE, and (b) 2 M H₂O/0.2 M HNO₃/2-MOE.

영향을 미쳤음을 알 수 있었다.

Fig.4는 2 M 물과 0.2 M 질산을 촉매로한 PZT 겔을 각 온도에서 열처리한 PZT 분말의 FTIR 스펙트럼을 보여주고 있다. 오븐내에서 건조시킨(140°C, 2 hr) 시편의 경우 용액내 3400 cm⁻¹ 부근의 broad한 O-H, COO, 1300

cm^{-1} 근처의 C-H scissoring과 C-H bending 진동모드와 연관이 있는 약한 밴드들이 나타나고 있으나, 가열됨에 따라 용매들의 H-OH 신축진동모드, C-OO 신축진동모드 및 C-H 변각진동모드의 피크들이 점차 감소되었다. 이로서 질산을 촉매로 한 겔의 경우, 겔구조내 존재하고 있었던 유기물들은 약 550°C 에서 제거됨을 알 수 있다. 또 550°C 에서 열분해시 600 cm^{-1} 근처에서 강한 금속-산소간 결합밴드를 보여주고 있는데 이는 XRD 분석시 550°C 에서 100%의 perovskite상이 생성되는 것과도 연관이 있음을 알 수 있다.

3.3. 열분해(Pyrolysis)

Fig. 5의 (a), (b)는 각각 1 M $\text{H}_2\text{O}/0.1\text{ M NH}_4\text{OH}/2\text{-MOE}$ 용액과 2 M $\text{H}_2\text{O}/0.2\text{ M HNO}_3/2\text{-MOE}$ 용액으로 가수분해시켜 건조시킨 PZT 겔을 $+10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 행한 DTA/TGA 분석결과이다.

촉매를 염기나 산으로 쓴 경우 모두 3단계에 걸친 무게감량과 더불어 한개의 흡열피크와 두개의 큰 발열 피크가 관찰되었다. 여기서 74°C 부근에서 나타나는 첫 번째의 흡열피크는 FTIR 분석에서도 언급한 바와 같이 알콜 등의 solvent 휘발에 기인된 것으로 생각된다. 또 촉매나 물의량에 따라 9~12% 범위의 무게감량을 수반하는 $275\sim 290^\circ\text{C}$ 부근의 첫 번째 발열피크는 metal-organic compound의 분해로부터, 4~6% 정도의 세 번째 무게감량을 수반하는 510°C 전후로 나타난 두 번째 발열피크는 유기물들의 연소에 기인된 것으로 생각된다.

특히 420°C 에서 나타난 아주 작은 발열피크는 아마도 어떤 상전이에 기인된 것으로 생각이 되는데, 이전이 온도는 0.2 mol HNO_3 를 첨가한 경우에서는 Fig. 8에서 처럼 310°C 로 낮아졌을 뿐만 아니라 metal-organic compound의 분해를 나타내는 발열피크가 매우 sharp 하였다.

본 실험 범위내에서 사용된 촉매량, 촉매종류와 물의량이 PZT 겔의 열분해 특성에 미치는 영향을 종합적으로 검토해 보았을 때, 열분해 거동의 민감도는 물의량 > 촉매종류 > 촉매량 순으로 나타났고, 열처리에 따른 무게감량은 물의량이 같을 때 무촉매 > 염기성촉매 > 산성촉매 순으로 나타났으며, 그 경향은 촉매량에는 덜 민감하였다.

3.4. 결정화(Crystallization)

겔화의 조건은 결정화 거동에 또한 영향을 미칠 수 있다. 전술한 바와 같이 아주 작은 무게 감량과 더불어 나타난 420°C 에서의 발열피크는 Fig. 6에서 알 수 있는

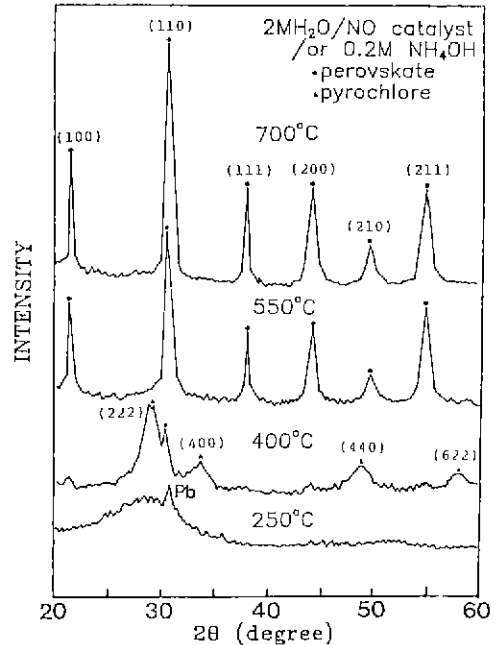


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the gel-derived PZT powder heated at various temperature for 2 hr.

바와 같이 PZT내 pyrochlore상으로부터 perovskite상의 전이에 해당됨을 알 수 있다. 이는 Fig. 4의 FTIR 결과에서처럼 metal-oxygen-metal 결합으로 된 PZT 합성분말이 XRD 분석에서도 550°C 에서 rhombohedral 구조의 100% Perovskite상임을 관찰할 수 있다.

또 이와 같은 결정화 거동은 가수분해 용액에 0.2 M NH_4OH 또는 촉매를 사용치 않은 경우 모두 거의 유사하였는데, HNO_3 를 촉매로 한 경우도 400°C 에서 2시간 열처리시 $2\theta=45^\circ$ 부근에 나타나는 (002)면의 tetragonality 발현이 없어진 것 외에는 나머지 피크의 유형은 대체로 유사하였다. 400°C , 2시간 열처리된 PZT 분말에 있어 perovskite상 함유량은 40~44% 범위이었다. 그러나 한가지 특이할만한 점은 250°C 저온열처리시 $d=2.867$ 에 해당되는 Pb금속 피크가 어느 촉매를 사용한 경우 에나 공히 관찰되었는데 이는 겔구조가 약한 lead-oxygen간 결합을 갖는 느슨한 망목구조를 갖거나, 또는 겔화시 흡시 가교되지 않고 있던 Pb acetate group의 해리 때문이 아닐까 유추되는 현상이기도 하다.

이와 같은 결정성 Pb상의 일시적 출현은 sol-gel PMN 제조시에도 2 M H_2O 가수분해 용액사용시 촉매의 종류에 관계없이 $300\sim 420^\circ\text{C}$ 범위내에서 관찰될 바 있는

데¹⁵⁾ 이온도에서의 유기물 연소시 수반되는 환원성 분위기의 영향 때문에 PbO보다는 준안정한 Pb 형태로 관찰된다고 생각된다.

3.5. PZT 박막과 특성

Si 단결정과 백금판위에 여러 조건으로 도포시킨 PZT 박막은 amorphous 상태이었다. Precursor 용액의 농도 변화 및 multilayer화에 따라 박막의 두께를 증가시킬 수 있었는데, Fig. 7(a)에 염기성 NH₄OH를 촉매로한 0.5 molar PZT 용액을 가지고 백금판위에 3 layers를 형성시킨 박막의 열처리 후 XRD 분석결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 700°C, 30분간 열처리시켰을 때 거의 100% perovskite상을 갖는 유전성 박막을 얻을 수 있었다. PZT 분말의 경우에는 500°C, 15분 정도에서 거의 100% perovskite상의 분말을 얻을 수 있었으나, 박막인 경우에는 아직도 pyrochlore상으로 남아 있었다. 이는 박막과 기판간의 surface stress 또는 surface energy effect 등 기판에 의해 박막의 결정화가 억제된 것으로 생각된다.

Fig. 7(b)의 HNO₃ 산성 촉매를 사용하여 8회 코팅시킨 PZT 박막에 있어서도 0.2 molar의 PZT 용액으로 박막화한 경우 극히 미량의 perovskite상이 생성되었으나, 0.5 molar PZT 용액은 그 양이 60% 정도로 상대적으로 크게 증가하고 있을 뿐만 아니라 또 열처리 온도에 따라서도 그 양은 크게 증가하고 있다. 그러나 700°C, 30분 열처리 박막의 경우 염기성 촉매를 사용한 경우에 비하여(Fig. 7(a)) pyrochlore상이 여전히 잔류하고 있을 뿐만 아니라, 또 perovskite상의 tetragonality가 증가되는 형상을 나타내고 있다. 따라서 염기성 촉매의 사용이 PZT 박막내 perovskite상 생성에 보다 효과적이었음을 알 수 있다.

한편 기판으로서 Si를 사용한 경우에는 전 소성온도 범위에서 소성 후 crack이 관찰되었는데 이는 PZT 박막과 기판간의 현저한 격자상수차 및 열팽창 계수 차이에 의한 thermal mismatch에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 8은 HNO₃ 산성촉매를 갖는 0.2 molar PZT 용액으로 Pt 기판상에 3회 적층시킨 PZT amorphous 박막을 500~550°C에서 30분간 열처리시킨 후 행한 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 스핀 코팅전 부분가수분해시킨 PZT complex solution을 3주간 aging시켰을 때(500°C 열처리)가 1주간 aging시켰을 때(550°C 열처리)에 비하여 perovskite상의 함량이 크게 증가되었음을 알 수 있는데, 이로서 코팅전 적절한 aging process로서 PZT 박막내 최종 결정구조를 조절시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 NH₄OH를 함유한 0.5 molar PZT 복합용액으

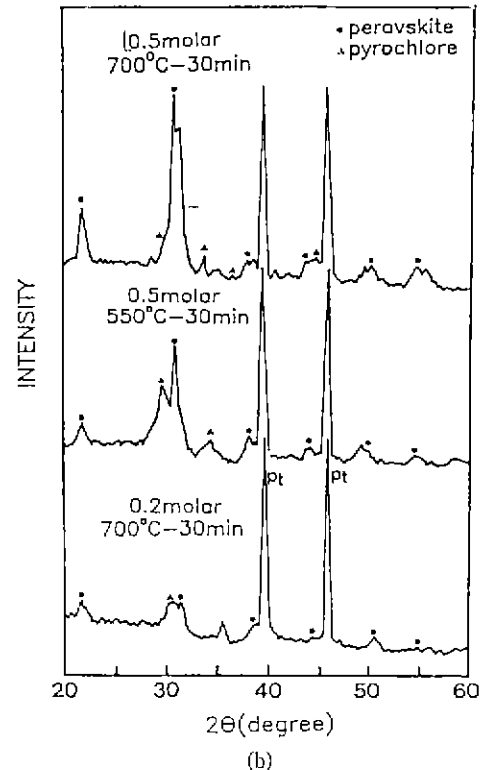
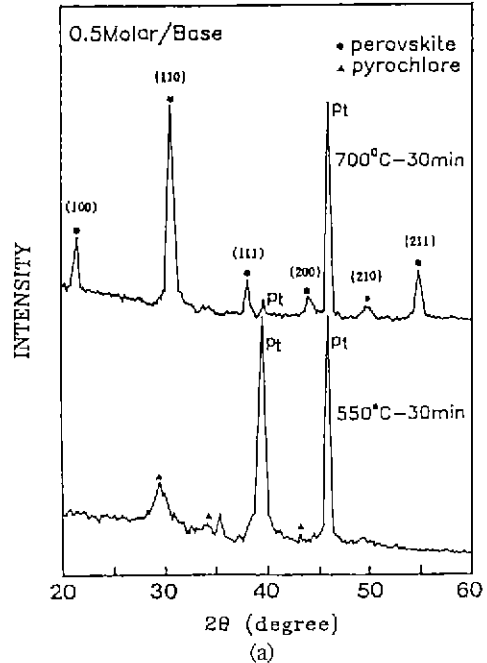


Fig. 7. X-ray diffraction analysis of PZT thin layers spun-cast on platinum substrate with hydrolyzed solution containing (a) ammonia hydroxide, (b) nitric acid.

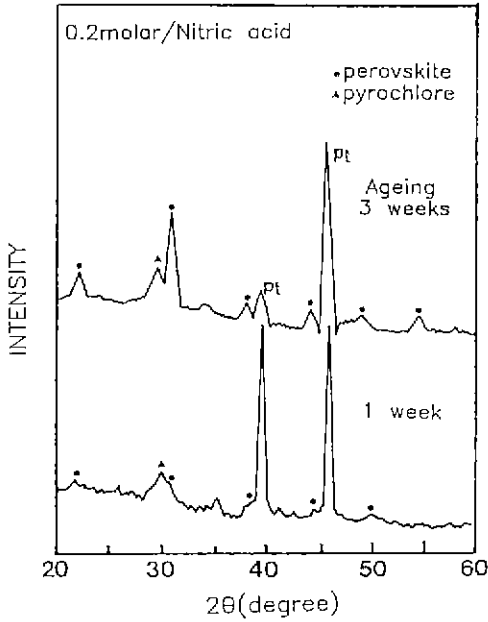


Fig. 8. Development of perovskite phase in PZT Thin film.

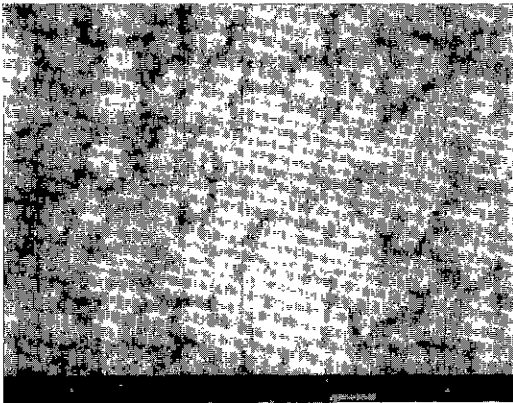


Fig. 9. SEM micrograph of the film on platinum substrate via sol-gel route.

로 Pt 기판상에 3회 multilayer화시킨 PZT 비정질 박막 (결정구조는 Fig. 7의 (a)참조)을 700°C-30분 열처리시킨 후의 미세구조 사진으로서 약 1.5 μm 정도의 비교적 균일한 grain size를 보여주고 있다. Fig. 10은 HNO₃를 함유한 0.5 molar PZT 복합용액으로 Pt 기판상 8회 코팅하여 700°C-30분 열처리시킨 후의 유전상수 변화와 미세구조 사진이다. 유전상수는 10 KHz에서 측정하였는데 상온에서 약 17 정도의 낮은 값을 보여주고 있으며, Cu-

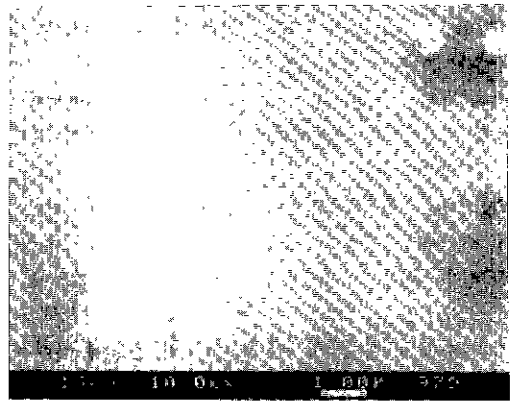
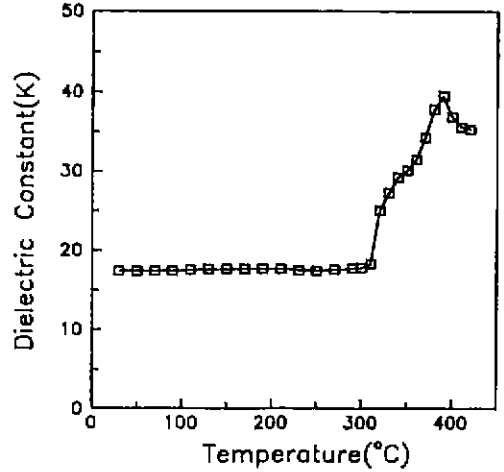


Fig. 10. Dielectric constant (top) and SEM micrograph (bottom) for a PZT thin-layer.

rie 온도는 390°C 정도이었다. 유전상수값이 낮은 이유는 8회 정도의 multilayer화에도 불구하고 여전히 두께가 0.59 μ 정도로 얇고, 또 결정립자가 매우 미세하기 때문으로 생각된다.

제조된 박막의 정량적 화학조성을 분석하기 위하여 RBS(Rutherford Back Scattering)를 이용하였다. 이때 각 스펙트럼은 3.77 MeV He²⁺으로 시료면에 수직으로 조사하였는데 그 결과를 Fig. 11의 (a)와 (b)에 나타내었다. 시편은 0.5 molar, 산성축매, PZT 부분수화 용액을 전처리가 잘된 Si 기판상에 3회 코팅시킨 후 700°C-10초간(a) 및 700°C-30분간(b) fast firing시킨 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 박막이었다. 두 그림에서 비교되듯이 Pb 이온이 silicon쪽으로 약간 확산 침투되었으며, 또 Ti도 silicon쪽으로 약간 확산되었음을 알 수 있다. 또 Fig. 11(b)의 700°C-30분 열처리 박막의 경우, 기판으로 사용된 Si이 표면에 노출되고 있음을 보여주고 있다. 이에 반하여 Fig.

4. 결 론

Pb acetate trihydrate, Zr-n-propoxide, Ti-iso-propoxide를 출발원료로 하고 2-methoxyethanol을 용매로 하여 합성된 PZT(58/42) 복합용액으로 제조된 분말 및 박막의 연구결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) PZT 용액 합성시 에스테르화 반응이 관여하며 이때 생성된 에스테르는 겔화 종료 직후에도 겔구조내 존재하다가 완전 건조된 후에야 제거된다.
- 2) PZT겔의 열분해 특성은 물의량, 촉매종류, 촉매 첨가량 순으로 영향을 받았으며, 250°C의 저온에서 결정성 Pb가 일시적으로 생성되었다가 온도가 증가하면 다시 없어진다.
- 3) 스핀 코팅된 PZT 박막은 aging과 열처리 조작으로 박막내 perovskite상 함유량을 조절할 수 있으며, perovskite상 생성에는 염기성 촉매의 사용이 또 치밀한 박막구조는 산성촉매의 사용이 보다 효과적이다.
- 4) PZT 박막의 큐리온도는 390°C, 유전상수는 17이었으며, 700°C에서 박막의 열처리 시간을 증가시키면 다량의 Pb가 Si 기관쪽으로 확산 이동되고, 또 박막내 부분적 치밀화로 인하여 형성된 기공이 전기적 특성의 결함요인이 된다.

감사의 글

본 연구의 실험을 도와준 김태균씨와, RBS 분석을 도와준 한국동력자원연구소의 우형주 박사와 김준곤씨에게 심심한 감사를 포함합니다.

REFERENCES

1. R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Films and Their Crystallographic, Pyroelectric, and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989).
2. S.K. Dey and R. Zuleeg, "Processing and Parameters of Sol-Gel PZT Thin-Films for GaAs Memory Applications," Proceedings of the First Symposium on Integrated Ferroelectric CMC-89 (Colorado, Spring March 31, 1989) pp. 189-194 (1989).
3. D. Bondurant, "Ferroelectric RAM Memory Family for Critical Data Storage," *ibid.*, pp. 212-215 (1989).
4. V.K. Seth and W.A. Schulze, "Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers," *ibid.*, pp. 175-184 (1989).
5. S.K. Dey, K.D. Budd and D.A. Payne, "Characteristics

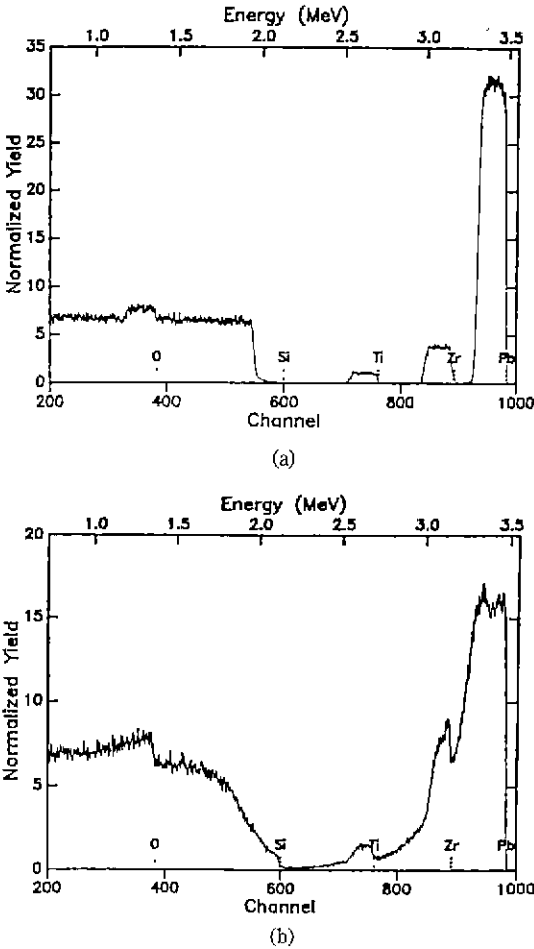


Fig. 11. 3.77 MeV He²⁺ RBS spectrum of PZT (52/48) thin layers on silicon: (a) amorphous, fast-fired at 700°C for 10 seconds, (b) crystalline, for 30 minutes.

11(a)의 700°C-10초 열처리한 박막은 Pb, Zr, Ti, Si, O의 각 원소들이 각각 제 위치에서 바로 나타나고 또 좌우 축의 어깨가 수직으로 선 것으로 보아 이상적인 피크 모양에 가깝고, 또 PZT(52/48) 박막의 2200×10⁵ atoms/sq·cm 두께일 때의 모사(simulation) 스펙트럼과도 잘 일치하였다. 따라서 700°C에서의 유지시간이 길어지면 Pb의 확산량이 증가할 뿐만 아니라, 또 세라믹 박막의 어떤 grain들을 중심으로 하여 부분적인 밀도화 증진을 유발하여 어느 두께 이하에서는 Fig.9에서도 확인되었듯이 Si층이 PZT로 덮혀있지 않고 표면에 들어날 정도로 기공이 형성되며 이러한 기공들이 박막의 전기적 물성 결함요인 중 하나가 되는 것으로 생각된다.

- of Chemically-Derived Lead-Perovskite Dielectric Layers for High-Speed Switching VLSI Chips," Electronics Packaging and Material Science, MRS, Palo Alto, California, April (1986).
6. S. Wu, "A New Ferroelectric Memory Device Metal-Ferroelectric Semiconductor Transistor," *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-21**(8), 499-504 (1974).
 7. M.H. Francombe, "Ferroelectric Films and Their Device Applications," *Thin Solid Films*, **13**, 413-433 (1972).
 8. B.A. Tuttle, "Electronic Ceramic Thin Films: Trends in Research and Development," MRS Bulletin October 1/November 15, 40-45 (1987).
 9. S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, "RF Planar Magnetron Sputtering and Characterization of Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Films," *J. Appl. Phys.*, **54**(11), 6601-6609 (1983).
 10. 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," *ibid.*, **60**(2), 736-741 (1986).
 11. K. Sreenivas and M. Sayer, "Characterization of Pb (Zr, Ti)O₃ Thin Films Deposited from Multi-Element Metal Targets," *ibid.*, **64**(3), 1484-1493 (1988).
 12. B.S. Kwak, E.P. Boyd and A. Erbil, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(18), 1702-1704 (1988).
 13. G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Sol-Gel Processing: Electrical, Optical, and Electro-Optic Properties," *J. Appl. Phys.*, **64**(5), 2717-2724 (1988).
 14. Y. Takahashi, Y. Matsnoka and K. Yamaguchi, "Dip Coating of PT, PZ and PZT Films Using and Alkoxide-Diethanolamine Method," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3960-3964 (1990).
 15. L.F. Francis, Y.J. Oh and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers," *ibid.*, **25**, 5007-5013 (1990).
 16. N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami, "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 67-71 (1991).
 17. S. Li, R.A. Condrate, Sr. and R.M. Spriggs, "A FTIR and RAMAN Spectral Study of the Preparation of Lead Titanate by a Sol-Gel Method," *J. Spectroscopy Letters*, **21**(9-10), 969-980 (1988).
 18. S. Li, R.A. Condrate, Sr., S.D. Jang and R.M. Spriggs, "FTIR and Raman Spectral Study of the Preparation of Lead Zirconate by a Sol-Gel process in a Non-Flowing air atmosphere," *J. Mat. Sci.*, **24**, 3873-3877 (1989).