

초음파분무를 이용한 MOCVD법에 의한 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막의 제조

김동영, 이춘호*, 박순자

서울대학교 무기재료공학과
*계명대학교 재료공학과

Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films by MOCVD using ultrasonic spraying

Dong Young Kim, Choon Ho Lee* and Soon Ja Park

Dept. of Inorganic. Mat'ls Eng., Seoul Nat. Univ.

*Dept. of Mat. Eng., Keimyung University

국문초록 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막을 제조하였다. 300-450°C의 낮은 증착온도에서 페로스카이트 구조를 가지는 결정화된 박막을 만들 수 있었으며, 출발용액의 조성과 증착온도의 조절에 의해 능면정상 또는 정방정상구조를 가지는 박막의 제조가 가능하였다.

p형 실리콘 기판 위에 증착시킨 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막으로 제조한 MOS소자에 대한 1MHz C-V곡선의 퇴적영역에서 구한 유전율은 187이었다. Sawyer-Tower 회로를 이용한 P-E 이력특성 조사결과 박막이 강유전특성을 가짐을 확인하였으며, 잔류분극은 5.5μC/cm²이고 항전력은 65kV/cm이었다. 박막의 비저항은 10¹¹Ωcm 정도이며 35kV/cm에서 절연파괴가 일어났다.

Abstract Thin films of Pb(Zr, Ti)O₃ are fabricated by MOCVD using ultrasonic spraying. The films having perovskite structure are made at low deposition temperature, 300-450°C. The phase and composition of the films vary with the composition of the starting solution and the deposition temperature.

Dielectric constant of the films is 187 at 1MHz. Ferroelectric hysteresis loop measurements indicate a remanent polarization of 5.5μC/cm², and coercive field of 65kV/cm. Resistivity of thin films is about 10¹¹Ωcm and the breakdown electric field about 35kV/cm.

I. 서 론

PbTiO₃, PZT, PLZT 등의 납을 함유하는 페로스카이트 산화물은 압전성, 강유전성, 초전성 등 여러 유용한 성질을 가지고 있다.^(1, 2) 최근 이러한 페로스카이트 산화물을 박막으로 제조하여 비휘발성 기억소자,^(3, 4) 압전소자, 센서 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

납을 함유하는 페로스카이트 산화물의 박막을 만드는 방법으로는 전자빔증착법(electron beam deposition),⁽⁵⁾ 이온빔증착법(ion beam deposition),⁽⁶⁾ 스퍼터링법(sputtering)^(7, 8, 9) 등의 물리증착법과 졸-겔법⁽¹⁰⁾ 등이 사용되고 있다. 물리증착법들은 고가의 장비가 필요하고 증착속도가 느린 단점을 가지고 있으며, 졸-겔법은 박막의 두께를 조절하기가 매우 어렵고 공정의 특성상 박막에 균열이 생기기 쉬

운 단점을 가지고 있다.

최근에 Lee⁽¹¹⁾는 새로운 방법인 초음파분무를 이용한 MOCVD에 의해서 BaTiO₃와 PbTiO₃ 박막을 제조하였다. 이 방법은 매우 간편하고 경제적으로 다성분계 박막을 제조할 수 있는 것으로 보고되었다.

한편, BaTiO₃는 상전이 온도가 120°C 정도로 낮고 상전이 온도부근에서 전기기계적 성질(electromechanical properties)이 나빠진다는 단점이 있다. PbTiO₃의 경우는 항전력(coercive force)이 크기 때문에 분극(poling)이 쉽지 않다. Pb(Zr, Ti)O₃는 BaTiO₃에 비해서 압전특성이 우수하며 큐리온도가 360°C로 BaTiO₃보다 훨씬 더 넓은 온도범위에서 안정하게 사용할 수 있다. 또한 Fig. 1의 상평형도에서 알 수 있듯이⁽¹⁾ PZT내의 PbZrO₃와 PbTiO₃의 상대적인 비에 따라 서로 다른 결정구조를 가지는데 PZT내에 PbZrO₃의 양이

많은 능면정상은 PbTiO₃나 PZT내에 PbTiO₃의 양이 많은 정방정상에 비해 항전력이 작으므로 쉽게 분극화시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막을 제조하기 위해 지르코늄의 적절한 원료를 찾아내고, 증착온도와 출발용액의 조성 등, 반응변수들이 증착막의 조성과 구조에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료를 Table. 1에 나타내었다. 이들 세가지 화합물을 필요한 몰(mole)비로 부탄올에 녹여서 출발용액을 만들었다.

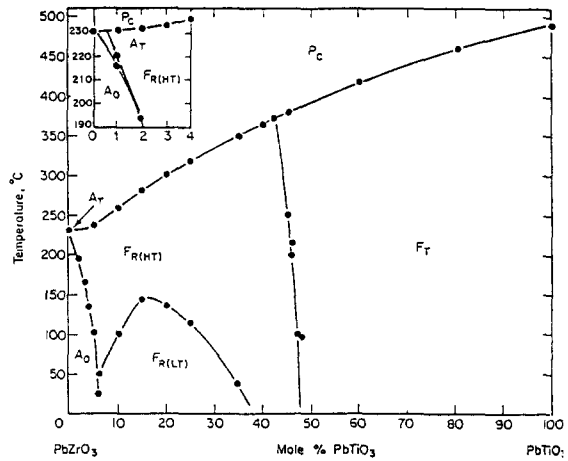


Fig. 1 Phase diagram of Pb(Zr, Ti) O₃⁽¹⁾

Table.1 Chemical Reagents used in this experiment

NAME	Chemical Formula	Manufacturer
Lead 2-ethylhexanoate	Pb[OOCCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₂	Strem Chemicals Inc.
Zirconium acetylacetonate	Zr(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₃	Strem Chemicals Inc.
Titanium isopropoxide	Ti[(CH ₃) ₂ CHO] ₄	Fluka

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 박막증착장치의 개략도이다. 이 장치는 출발용액을 무화시키기 위한 초음파분무장치, 무화된 원료용액과 반응가스를 운반하는 가스조절계, 반응을 일으켜 박막을 제조하는 반응기로 구성되었다. 초음파분무장치의 작동주파수는 1.3MHz이며 무화된 액적의 수송가스 및 회석가스로는 고순도질소를 사용하였고, 반응가스로는 고순도산소를 사용하였다. 반응기는 내경이

64mm인 용융석영 유리관과 스테인레스스틸제 서셉터로 이루어진 찬벽(cold wall)방식을 사용하였다. 기판은 서셉터 내에 내장된 저항가열 발열체로 가열되고 반응실내의 압력은 상압을 유지하였다.

기판재료로는 비저항이 1-2Ω·cm인 p-type Si(100) 단결정 wafer와 Pt-20%Rh 기판을 사용하였다. Si wafer는 1.5cm×3cm의 크기로 잘라 10% HF용액으로 산화층을 제거하고, trichloroethylene, 에탄올, 증류수의 순으로 초음파 세척한 후 질소가스를 불어 건조하여 사용하였다. Pt-20%Rh 기판은 10mm×10mm×0.5mm의 크기이며 0.1μm까지 정면연마한 후 Si 기판과 같은 방법으로 세척 후 사용하였다.

박막의 제조과정은 다음과 같다. 기판을 반응기내의 서셉터(susceptor)에 장착하고 수송가스와 회석가스의 유량을 조절하여 반응기내에 흘리면서 기판을 가열하였다. 기판의 온도가 원하는 온도에 도달하고 반응기 내벽의 온도가 일정해져서 정상상태에 이르면 초음파분무장치를 작동하여 출발용액의 무화를 시작하였다. 수송가스가 출발용액이 담긴 용기를

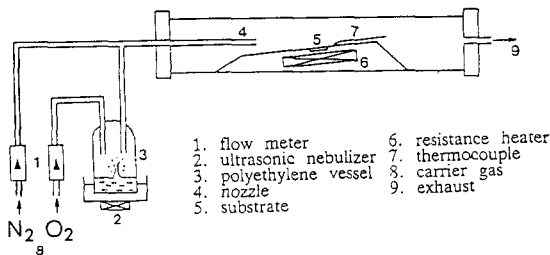


Fig. 2 Schematic diagram of the MOCVD apparatus for deposition of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films

통과하도록 하여 무화된 액적을 반응실로 수송하여 기판위로 홀리므로써 박막을 증착하였다. 박막증착의 실험조건을 Table.2에 나타내었다.

Table.2 Deposition Condition

Concentration of Pb(EH) ₂	0.1mol/l
Concentration of Zr(PD) ₄	0.05-0.1mol/l
Concentration of Ti(iPr) ₄	0.04-0.05mol/l
Carrier gas	Air, N ₂ +O ₂
Total gas flow rate	5l/min
Substrate temperature	320-420°C
Gas flow rate carrying the droplet	0.8-1.0 l/min

생성된 막의 결정상을 알아보기 위해서 X선 회절분석을 하였고 주사전자현미경으로 증착된 박막의 미세구조를 관찰하였다. 또 EDS를 사용하여 박막의 금속성분 조성비를 분석하였다.

박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 진공증착법으로 지름 0.5mm의 알루미늄 전극을 박막 위에 증착하였다. Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E이력곡선을 측정하였다. HEWLETT PACKARD사의 4140B pA meter를 이용하여 박막의 I-V특성을 조사하였으며 HEWLETT PACKARD사의 4192A impedance analyzer를 이용하여 박막의 1MHz C-V 특성을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 증착온도가 Pb(Zr, Ti)O₃의 조성에 미치는 영향.

증착온도 변화에 따른 PZT박막의 조성변화를 알아보기 위해 출발용액 중의 Lead 2-ethylhexanonate(Pb(EH)₂), Zirconium acetylacetonate(Zr(PD)₄), Titanium isopropoxide(Ti(iPr)₄)의 농도를 각각 0.1mol/l, 0.06mol/l, 0.04mol/l로 고정시킨 후 증착온도를 변화시키면 PZT박막을 제조하여 증착된 박막의 조성을 분석하였다. 증착온도에 따른 박막내의 Pb/(Zr+Ti) 비율과 Zr/(Zr+Ti)비율의 변화를 Fig.3에 나타내었다.

일반적으로 Pb의 휘발성이 크기 때문에 온도가 올라갈수록 Pb의 상대적인 양이 감소한다고 생각할 수 있다. 그러나 본 실험에서는

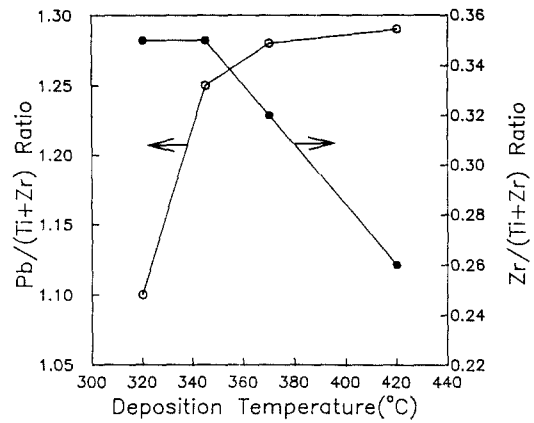


Fig. 3 Pb/(Ti+Zr) and Zr/(Ti+Zr) ratios as a function of deposition temperature.

증착온도가 400°C 이하의 저온이므로 Pb의 휘발은 거의 무시할 수 있다고 생각되며 따라서 박막의 조성은 각 원료의 박막내로의 혼입속도에 따라 결정될 것이다. 350°C 이하의 기판 온도에서 온도가 올라갈수록 Pb/(Ti+Zr)이 커지는 것은 Pb의 석출속도가 표면반응 지배영역에 들어있어 온도가 높아질수록 Pb의 석출속도가 커지기 때문이라고 생각되며, 350°C 이상의 온도에서는 온도의 증가에 따른 Pb/(Zr+Ti)의 변화가 적으므로 Pb의 석출속도가 물질전달 지배영역에 들어있다고 판단된다.

Zr/(Ti+Zr)의 비는 출발원료용액에서의 비율에 비해 크게 낮으며 또한 증착온도가 높아질수록 그 비율이 더욱 낮아졌다. 이는 Zr 원료의 기상 중 소비에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 Zr(PD)₄의 분해온도가 낮아 기판에 도달되기 전에 기상에서 반응하여 소비되므로써 기판 근처에서 Zr(PD)₄의 반응분압이 낮아지고 이에 따라 기판에 흡착되는 Zr원료의 양이 감소되어 박막내 Zr의 비율이 낮아지는 것으로 판단된다.

증착온도에 따른 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위해서 조성에 따른 PZT의 두가지 상, 즉 정방정상과 능면정상에 해당하는 조성의 출발용액을 만들어 온도를 변화시키면서 박막을 제조한후 X-선회절분석을 하였다. Pb(EH)₂, Zr(PD)₄, Ti(Pr)₄의 농도가 각각 0.

1mol/l, 0.05mol/l, 0.05mol/l인 용액을 사용하여 각 온도에서 증착한 박막의 X-선 회절분석결과를 Fig.4에 나타내었다. 또한 $\text{Pb}(\text{EH})_2$, $\text{Zr}(\text{PD})_4$, $\text{Ti}(\text{iPr})_4$ 의 농도가 0.1mol/l, 0.06mol/l, 0.04mol/l인 용액을 사용하여 증착온도를 변화시키면서 증착시킨 박막의 X-선 회절분석결과를 Fig.5에 나타내었다. 두 경우 모두 400°C 이하의 낮은 기판온도에서도 결정화된 페로스카이트구조를 갖는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 박막이 형성되었다.

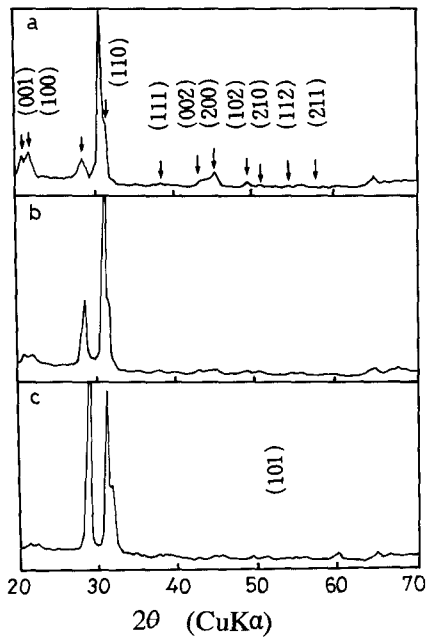


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films $\text{Pb}(\text{EH})_2$: 0.1mol/l, $\text{Zr}(\text{PD})_4$: 0.05mol/l, $\text{Ti}(\text{iPr})_4$: 0.05mol/l, Deposition temp.: (a) 380°C (b) 390°C (c) 420°C

기판온도가 낮은 경우 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 의 주 peak인 (101), (110) 이외의 peak 즉 (001), (100), (002), (200) 등이 나타나며 각각의 peak의 상대강도는 PZT 분말에 대한 상대강도의 비와 거의 유사하다. 이는 박막을 구성하는 결정립들이 임의의 방위를 가지고 성장하였음을 의미한다. 한편 온도가 높아지면 (101)이나 (110)을 나타내는 peak의 상대강도에 비해 다른 peak들의 상대강도는 크게

감소한다. 이는 온도가 높아질수록 박막을 구성하는 결정립들이 기판에 수직인 방향으로 (101) (또는 (110)) 우선방위를 가지고 자라는 경향이 커짐을 의미한다. 이러한 경향은 본 방법으로 제조한 다른 강유전체 박막 즉 BaTiO_3 , PbTiO_3 ⁽¹¹⁾와 스파터링에 의해 제작된 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ⁽¹²⁾등에서도 나타나고 있다.

Fig.5의 (a)는 320°C에서 제조한 박막의 X-선 회절분석결과로 박막이 거의 완전한 능면정상임을 나타낸다. 이는 (a)의 증착온도가 320°C로 낮기 때문에 원료용액의 조성을 거의 유지하며 박막을 형성하기 때문이다. PZT에서 능면정상 구조를 갖기 위해서는 $\text{Zr}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ 가 0.52 이상이어야 한다. 그러나 Fig.3에 의하여 Fig.5의 (a)시편의 $\text{Zr}/(\text{Ti} + \text{Zr})$ 이 0.35이다. 이는 PZT박막의 증착시 PZT이외에 비정질상의 TiO_2 가 같이 생성되기 때문이라고 생각된다. 기판온도가 올라가면 앞의 조성변화에서 보았듯이 Zr의 기상중 소비에 의해 Zr의 상대적인 양이 감소하므로 증착온도

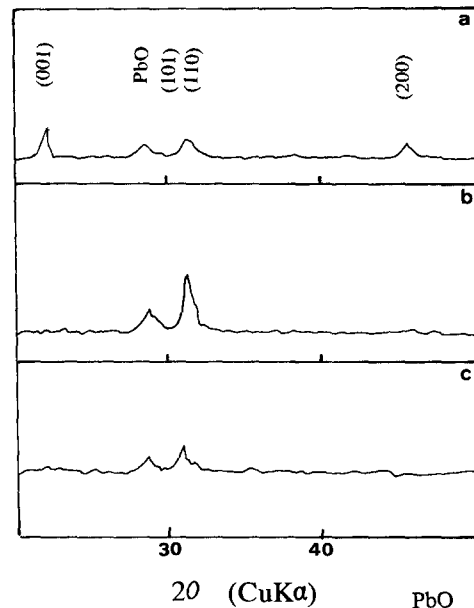


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films $\text{Pb}(\text{EH})_2$: 0.1mol/l, $\text{Zr}(\text{PD})_4$: 0.06mol/l, $\text{Ti}(\text{iPr})_4$: 0.04mol/l, Deposition temp.: (a) 320°C (b) 370°C (c) 420°C

가 420°C인 (c)는 (101)과 (110)의 peak가 분리되는 정방정상의 구조를 가진다.

Fig.6은 PZT박막의 파단면을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다. 박막의 두께는 1μm정도이며 박막이 상당히 치밀하게 증착되었음을 알 수 있다.

3-2. 출발용액의 조성변화에 따른 박막의 결정학적 성질

PZT에는 정방정상과 능면정상의 두가지 상이 존재하는데 이중 능면정상 구조를 갖는 것이 항전력이 작다. 또한 상전이 경계부근에서 압전성이 우수하고 잔류분극의 크기가 크며 전기기계 결합계수도 큰 값을 가진다. 그러므로 PZT를 비휘발성 기억소자나 압전소자 등 실제 소자로 응용하기 위해서는 능면정상으로 만들어 주는 것이 좋다. 따라서 이 능면정상을 얻기 위해서 출발용액의 조성을 다르게 하여 박막을 증착시켰다.



Fig. 6 Scanning electron micrograph of the cross-section of Pb(Zr, Ti)O₃ thin film deposited on silicon substrate.

출발용액의 조성을 다르게 하여 Zr원료의 기상 중 소비가 적은 320°C의 온도에서 1시간 동안 증착시킨 박막의 X-선 회절분석 결과를 Fig.7에 나타내었다. (a)는 Pb(EH)₂, Ti(iPr)₄의 농도가 각각 0.1mol/l, 0.05mol/l, 0.05mol/l인 경우이고 (b)는 각각의 농도가 0.1mol/l, 0.06mol/l, 0.04mol/l인 경우이다. (a)의 경우는 (001)과 (100), (002)와 (200) 등 각 peak의 분리가 뚜렷한 정방정상의 구조를 보이고 있으며, (b)의 경우는 각 peak의 분리가 일어나지 않는 능면정상 구조를 가지고 있다. 그러나 320°C의 저온에서는 증착속도가 매우 느리고 결정립의 크기가 매우 작아 물성이 크게 떨어질 것으로 판단된다. 큰 결정립으로 이루어진 박막의 제조를 위해서는 증착온도를 높일 필요가 있다.

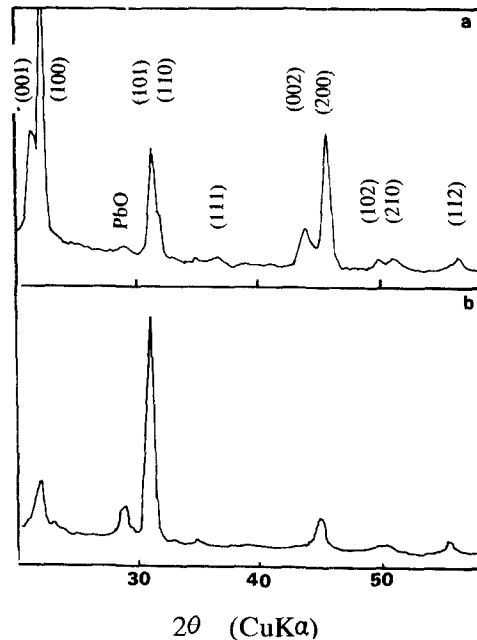


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Pb(Zr, Ti)O₃ films deposited from different Zr : Ti ratio in starting material.
(a) Zr : Ti 5 : 5 (b) Zr : Ti 6 : 4

온도가 올라갈수록 PZT중의 Zr의 양이 감소하므로 이를 보충해 주기 위해서 420°C의 온도에서 출발용액 중의 Pb(EH)₂, Ti(iPr)₄의 농도를 각각 0.1mol/l, 0.04mol/l로 고정시키

고 $Zr(PD)_4$ 의 농도를 증가시키며 제조한 박막의 X-선 회절분석 결과를 Fig.8에 나타내었다.

(a)의 경우 $Zr(PD)_4$ 의 농도가 0.06mol/l로 능면정상 구조를 가져야하나 앞장에서 언급했듯이 증착온도가 높아지면 Zr의 기상 중 소비에 의해 혼입되는 Zr의 양이 감소하므로 능면정상 구조가 아닌 정방정상 구조를 가지고 있다. 출발용액중의 $Zr(PD)_4$ 의 농도를 증가시킬수록 (001)과 (100), (002)와 (200) 등 peak의 분리가 명확하지 않게 된다. 출발용액 중 $Zr(PD)_4$ 의 농도가 0.1mol/l인 (d)는 peak의 분리가 보이지 않는 완전한 능면정상 구조를 갖는다.

3-3. 열처리 영향

Fig.4와 Fig.5의 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있듯이 박막증착시 PZT상 이외에 PbO

도 함께 관찰되는데 증착온도가 높을수록 PbO를 나타내는 peak의 상대강도가 커진다. 이는 앞의 조성분석 결과에서 언급했듯이 증착온도가 높을수록 박막내의 Pb의 상대적인 양이 증가하기 때문이다. PbO는 휘발성이 있으므로 고온에서의 열처리에 의해서 혼재하는 PbO를 제거할 수 있었다. K. Sreenivas등이 스파터링법에 의해 PZT박막을 제조할 때에도 PbO가 혼재하였는데 공기중 600°C에서의 열처리에 의해서 PbO를 완전히 제거하였다고 보고하였다.⁽¹²⁾

본 실험에서도 박막내의 PbO를 제거하기 위해서 공기중 600°C에서 90분간 열처리하였다. 열처리전후의 박막의 X-선 회절분석 결과를 Fig.9에 나타내었다. 열처리 후에 PbO의 peak는 완전히 없어졌다. 한편 열처리 후 Pb(Zr, Ti)O₃의 각 peak의 상대강도가 변화하였는데 {001} 또는 {100}면의 peak들은 상대강도가 증가한데 비해 그 외의 peak들은 크게 감소하였다. 이는 박막내 결정립들이 기판면에 수직하게 <001> 또는 <100> 방향을 갖도록 재배열하였음을 의미한다.

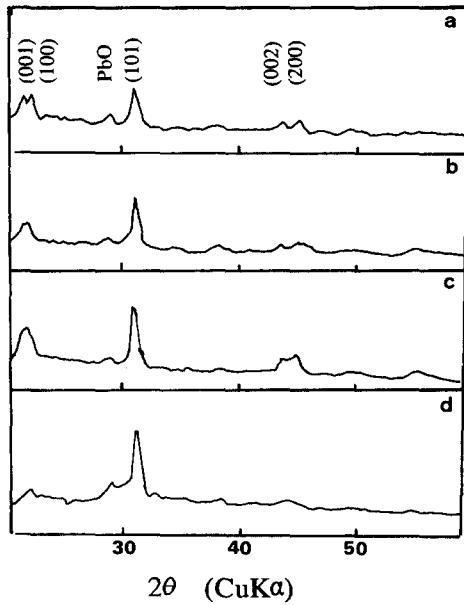


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $Pb(Zr, Ti)O_3$ films deposited at 420°C for various Zr content in starting material.

- (a) $Zr(PD)_4$ 0.06mol/l
- (b) $Zr(PD)_4$ 0.07mol/l
- (c) $Zr(PD)_4$ 0.08mol/l
- (d) $Zr(PD)_4$ 0.1 mol/l
- ($Pb(EH)_2$ 0.1mol/l, $Ti(iPr)_4$ 0.04mol/l)

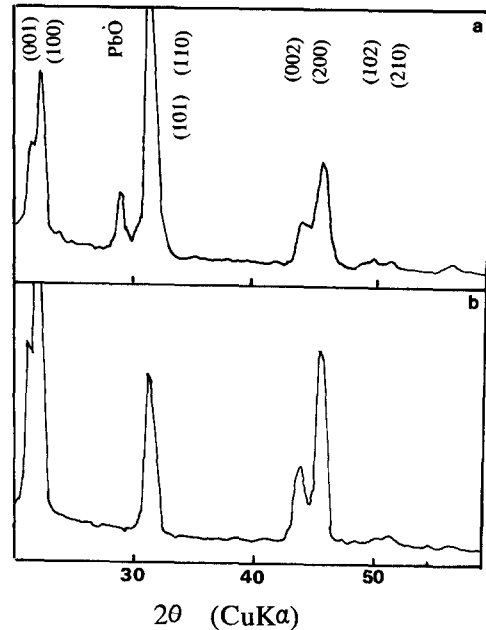


Fig.9 X-ray diffraction patterns of $Pb(Zr, Ti)O_3$ films (a) as deposited, (b) after annealing at 600°C in air for 90 min.

3-4. 박막의 유전특성 및 전기적 특성

능면정상 구조를 갖는 박막의 C-V를 1MHz에서 측정하여 구한 박막의 커패시턴스는 1300pF 정도가 되는데 박막의 두께가 약 1 μ m정도 이므로 이를 유전상수로 환산하면 187 정도의 값을 갖는다. 이는 bulk형태의 PZT보다는 작은 값이나 스파터링이나 졸-겔법에 의해서 제조한 PZT박막의 경우와 비슷한 값이다.⁽¹⁰⁾ Sreenivas 등⁽¹²⁾도 스파터링법으로 제조한 박막의 경우 능면정상 구조를 가질 때의 유전상수가 조성에 따라 157-194 정도의 값을 갖는다고 보고하였다.

제조한 박막이 강유전 특성을 가지고 있는지를 확인하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를

이용해서 P-E(polarization-electric field)이력곡선을 구하였다. Fig.10의 (a)는 p형 실리콘 위에 증착시킨 PZT박막에 수직인 방향으로 전계를 걸어주고 측정한 P-E이력곡선이고, (b)는 박막에 평행하게 전계를 걸어주고 측정한 이력곡선이다.

(a)에서는 이력곡선이 대칭이 되지 않고 있다. 이에 대해서는 Y. Xu등이 상세히 연구했는데 self biased heterojunction효과에 기인하는 것으로 설명하였다.⁽¹³⁾ 또한 P-E 곡선에서 자발분극의 포화현상이 나타나지 않는데 이것은 박막형태의 강유전체에서 흔히 나타나는 현상으로 그 원인은 박막내의 불순물에 의한 복잡한 전도과정에 의하여 포화되지 않는다는 설명과 박막과 실리콘기판 사이의 중간층에 의한 도메인 고정(domain fixing)효과에 의하여 포화되지 않는다는 설명이 타당성있게 받아들여지고 있다. 박막에 평행한 방향으로 전계를 가할 경우 자발분극의 포화현상이 일어나므로 (a)에서 자발분극의 포화현상이 일어나지 않는 이유는 전도에 의한 것이 아니라 기판에 의한 도메인 고정(domain fixing)효과 때문이라고 생각된다.

실리콘 기판에서는 강유전 이력곡선이 비대칭적인 모양을 가지므로 이를 개선하기 위해 Pt-Rh기판 위에 PZT박막을 제조하였다.

Fig.11의 P-E 곡선은 Pt-Rh 기판 위에 증착

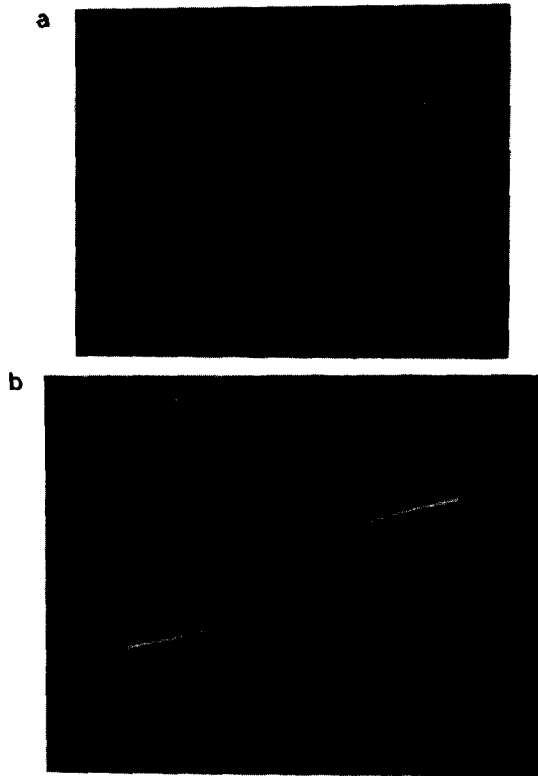


Fig. 10 P-E hysteresis curves (60 Hz) of Pb(Zr, Ti)O₃ film deposited on p-type (100) silicon. (a) electric field is perpendicular to the film surface, (b) electrical field is parallel to the film surface.



Fig. 11 Typical P-E hysteresis curve (60 Hz) of Pb(Zr, Ti)O₃ film deposited on Pt-Rh plate. (x-axis : applied field 50kV/cm/division y-axis : polarization charge 5 μ C/cm²/divission)

시킨 경우이다. 그림에서 보듯이 이력곡선이 대칭적인 모양을 가지고 있다. 또한 잔류분극은 $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 나타났으며 이 때의 항전력의 크기는 $65 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 나타났다. 보통 PZT의 벌크에서 잔류분극은 조성에 따라 다르나 $20-50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 범위에 있으며 항전력은 $17 \text{ kV}/\text{cm}$ 정도의 값을 갖는다고 보고되어 있다. 이렇게 bulk에 비해 잔류분극은 작고 항전력이 벌크보다 큰 것은 스파터링이나 전자빔증착법 등 다른 방법으로 증착시킨 박막에서도 흔히 나타나는 현상으로 박막을 구성하는 결정립의 크기가 수백 Å 정도로 매우 작아서 박막이 기판에 붙잡혀 있는 정도가 크기 때문에 도메인의 움직임이 어렵기 때문이라고 생각된다.

Fig. 12는 본 방법으로 제조한 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 박막에 대한 I-V 특성곡선이다. Ohmic 영역에

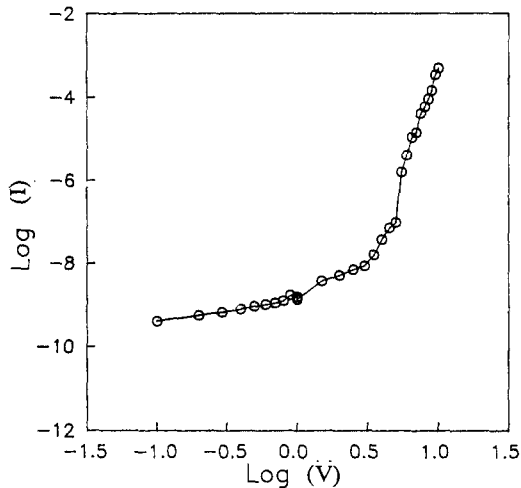


Fig. 12 Typical dc current-voltage curve of the MFS device made of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ film deposited on silicon.

서 비저항은 $10^{11} \Omega \text{ cm}$ 정도이다. 이 값은 다른 방법으로 제조한 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 박막의 비저항과 비슷하다. K. Sreenivas 등⁽¹⁶⁾은 스파터링으로 제조한 박막의 비저항값이 $10^{10}-10^{11} \Omega \text{ cm}$ 정도를 갖는다고 보고하였다. 또한 박막에 $35 \text{ kV}/\text{cm}$ 정도의 전계를 가했을 때 절연파괴가 일어났는데 이와 같이 낮은 전계에서 절연파괴가 일어난 것은 박막의 증착온도가 낮기 때문에 박막의 구조가 치밀하지 못하며 박막내의

결합이 많기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

초음파 분무를 이용한 MOCVD법에 의해서 비교적 저온인 $320-420^\circ\text{C}$ 에서 결정화된 페롭스카이트구조를 갖는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 박막을 제조하였다.

저온에서는 원료용액이 조성을 그대로 유지하며 박막을 형성하므로 출발원료의 조성을 가지고 박막의 조성을 조절할 수 있으며 증착온도가 높을 경우 Zr원료의 기상 중 소비에 의해 박막내의 Zr의 비율이 출발원료에 비해 감소하므로 출발용액에 여분의 Zr(PD)₄를 첨가해주어야 한다.

P-E 이력특성 측정결과 생성박막이 강유전 특성을 가짐을 확인하였으며 항전력 E_c 는 $65 \text{ kV}/\text{cm}$ 이고 잔류분극 P_r 은 $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 가짐을 확인하였다.

“감사의 글”

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 1991년도 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York, 1971
2. L.M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, Inc., New York, 1988
3. Shu-Yan Wu, "A New Ferroelectric Memory Device, Metal-Ferroelectric-Semiconductor Transistor", IEEE Electron. Devices, ED-21(8), (1974)499
4. M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation and Basic Properties of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Films and Their Device Applications", Ferroelectrics, 63(1985) 243
5. M. Oikawa and Kohji Toda, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films by electron beam evaporation technique", J. Appl. Phys. Lett., 29(1976) 491
6. R.N. Castellano and L.G. Feinstein, "Ion beam deposition of thin films of ferroelec-

- tric lead zirconate titanate(PZT)", J. Appl. Phys 50(6) (1979) 4406
7. Akira Okada, "Electrical properties of lead-zirconate-lead-titanate ferroelectric thin films and their composition analysis by Auger electron spectroscopy", J. Appl. Phys. 49(8) (1978) 4495
 8. T. Fukami and K. Tokunaga. "Shift of the Lattice Constant of PZT Films through the Post-Deposition Heat Treatment", Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981) 1601
 9. S.R. 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) (1983) 6601
 10. Guanghua Yi, Zheng 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. 65 (5) (1988) 2717
 11. Choon-ho Lee, Ph. D. Thesis, S.N.U. (1991)
 12. K. Sreenivas and M. Sayer, "Characterization of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films deposited from multi-element metal targets", J. Appl. Phys. 64(3) (1988) 1484
 13. Yuhuan Xu, Ching Jin Chen, Ren Xu and John D. Mackenzie, "The self-biased heterojunction effect of ferroelectric thin film on silicon substrate", J. Appl. Phys., 67(6) (1990)2985
 14. Mansingh and S. Krupanidhi, "Preparation and properties of thermally evaporated lead germanate films", J. Appl. Phys. 51 (10) (1980) 5408