

졸-겔법에 의한 강유전성 PZT 박막의 제조;
(I) 킬레이팅 에이전트를 이용한 안정화 PZT 졸의 합성 및 박막의 제조

김병호 · 홍 권 · 조홍연
고려대학교 재료공학과
(1994년 4월 29일 접수)

Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing;
(I) Synthesis of Stable PZT Sol Using Chelating Agent and
Preparation of Its Thin Film

Byong Ho Kim, Kwon Hong and Hong Yeon Cho
Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University
(Received April 29, 1994)

요 약

졸-겔법을 이용한 PZT 박막 제조시 킬레이팅 에이전트인 ethylacetoacetate(EAcAc)를 첨가하여 대기중에서 안정한 PZT 코팅용 졸을 제조하였다. 용액 제조시 각 반응 단계별로 채취한 용액의 FT-IR 분석을 통하여 metal complex의 형성을 확인할 수 있었으며, 합성한 코팅용 졸은 수개월 동안 안정하였다. 겔분말의 TG-DTA, XRD 및 FT-IR 분석을 통하여 EAcAc의 첨가에 의한 금속알콕사이드의 킬레이션(chelation)으로 가수분해 및 축합반응 속도를 맞추어 주므로써 합성한 졸의 균질도를 향상시켜 강유전상으로의 전이온도를 낮출 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 540°C에서 30분간의 열처리로 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다. 제조된 졸용액을 이용하여 ITO-coated glass 기판상에 딥-코팅법으로 코팅을 하였으며, 열처리 후 형성된 PZT 박막의 두께는 20~130 nm였다. 또한, 상온 및 1kHz에서 측정된 PZT 박막의 유전상수는 최고 128이었다.

ABSTRACT

Stable PZT coating sol was prepared using chelating agent, ethylacetoacetate(EAcAc) by sol-gel processing under ambient atmosphere. Through FT-IR spectrum analysis on solution of each reaction step, formation of metal complex was confirmed and prepared PZT sol was stable over several months. Through TG-DTA, XRD, FT-IR spectrum analysis of PZT gel powder, it was understood that the addition of EAcAc could reduce the transition temperature to ferroelectric phase, due to the increased homogeneity by matching the hydrolysis and condensation rates by chelation. Single perovskite phase was obtained by the heat-treatment at 540°C for 30min. The film was coated on ITO-coated glass substrate by dip coating method. After heat-treatment, PZT thin film had thickness in the range of 20~130 nm. The maximum dielectric constant of its thin film at room temperature and 1 kHz was 128.

1. 서 론

Lead zirconate titanate(이하 PZT) 박막은 강유전성, 압전성, 초전성의 특성을 가지는 물질로서, nonvolatile memories¹⁾, DRAMS²⁾, thin-film capacitors, SAW substrates^{3,4)}, microactuators, pyroelectric sensors, optical waveguide devices, spatial light modulators 등 다양한

전기-광학적 응용분야를 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다⁵⁾.

강유전성 박막의 제조방법⁶⁾에는 CVD⁷⁾, RF sputtering⁸⁾, laser ablation, 졸-겔법⁹⁾ 등이 있으며, 이러한 제조방법 중에서 본 실험에 사용된 졸-겔법은 최종산화물의 어닐링 온도를 낮출 수 있으며, 다성분계 박막의 제조 및 양질의 박막을 얻을 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

그러나 졸-겔법으로 PZT박막을 제조할 때에는 사용되는 지르코늄 및 티타늄 알콕사이드가 수분에 매우 민감하여 침전이 생기는 등 취급에 어려움이 있으며, 각 알콕사이드간의 물에 대한 반응성 차이로 수화 및 축합반응 속도가 상이하여 겔구조가 불균질해 질 수 있는 문제점이 있다. 따라서 전자의 경우, 건조질소 분위기에서 졸을 제조하는 방법이 사용되고 있으며, 후자의 경우 1) 반응성이 다른 precursor 알콕사이드를 적절한 순서에 의해 첨가하는 방법, 2) 반응성이 비슷한 precursor 알콕사이드를 선택하여 사용하는 방법 등이 이용되고 있으나, 본 실험에서는 킬레이팅 에이전트를 사용하여 상기의 문제점들을 해결하고자 하였다.

일반적으로 킬레이팅 에이전트는 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 수분에 대해 안정한 구조인 metal complex를 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 킬레이팅 에이전트를 첨가하므로써 대기중에서도 안정한 코팅용 졸을 제조할 수 있으리라 예상할 수 있으며, 첨가된 두 가지 알콕사이드의 킬레이션에 의해 가수분해 및 축합 반응속도를 맞추어 주므로써 겔구조의 균질성 향상과 refluxing에 의한 졸용액의 균질성 향상으로 최종 산화물 구조로의 전이온도를 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 PZT 코팅용 졸 제조시 킬레이팅 에이전트인 ethyl acetoacetate의 첨가량과 졸의 refluxing 온도를 변화시켜 가며 안정한 졸 형성 및 강유전상으로의 전이온도에 대한 영향을 살펴보았으며, 제조된 졸을 이용하여 딥-코팅(dip-coating)법으로 ITO-coated glass 기판상에 박막을 형성한 뒤 PZT박막의 미세구조 및 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 졸의 제조

본 연구에서 선택한 조성은 MPB(morphotropic phase boundary) 부근의 조성인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 이였으며, Fig. 1에 본 실험의 흐름도를 나타내었다. $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ (lead acetate tri-hydrate; Junsei社)는 진공오븐에서 90분 동안 건조시켜 dehydration시킨 후, 2-MeOEt(2-methoxyethanol; Shinyo社)에 완전 용해시켜 사용하였다. 아르곤 분위기의 glove box 내에서 ZNP(zirconium normal propoxide; Aldrich社)와 TIP(titanium isopropoxide; Aldrich社)를 차례로 칭량한 후, PrOH(propyl alcohol; Junsei社)로 희석시켰으며, 희석비는 몰비로 $PrOH/(ZNP+TIP)=10$ 이였으며 20분간 교반하여 혼합하였다. 여기에 킬레이팅 에이전트(chelating agent)인

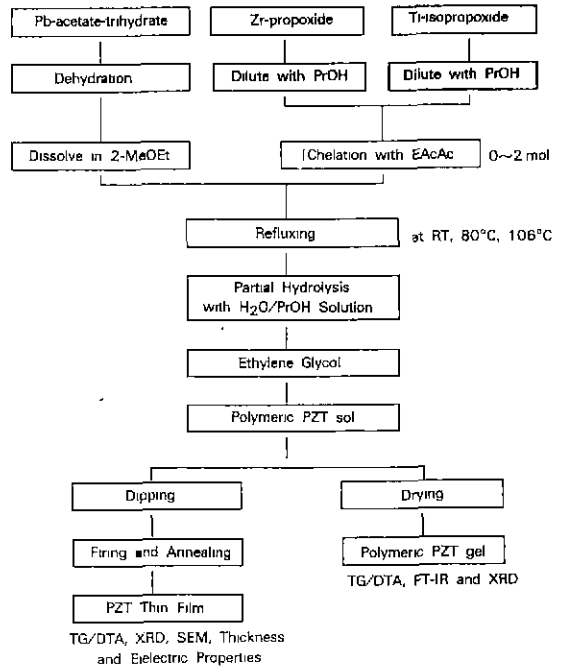


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of PZT gel and film.

EAcAc(ethylacetoacetate; Junsei社)를 몰비로 $EAcAc/(ZNP+TIP)=0\sim 2$ 만큼 천천히 적당하고 실온에서 1시간 동안 교반하여 킬레이션시켜 주었다. 킬레이션된 용액에 $Pb(OAc)_2/2-MeOEt$ 용액을 서서히 가해준 후, 실온, 80°C 및 혼합 용매의 끓는점인 106°C에서 1시간 동안 refluxing하여 stock solution을 제조하였다. Stock solution에 몰비로 $PrOH/(ZNP+TIP)=5$, $H_2O/(ZNP+TIP)=1$ 의 $PrOH/H_2O$ 용액을 천천히 적당하여 부분 가수분해시켜 주었으며, 이때 프로판올의 양을 변화시켜 최종 코팅용 졸용액의 농도를 조절하였다. 박막의 균열방지를 위하여 EG(ethylene glycol; Showa社)를 몰비로 $EG/(ZNP+TIP)=1$ 만큼 첨가하여 20분간 교반하였다. 이와 같은 공정을 통하여 대기중에서 투명한 코팅용 PZT 졸을 제조하였다.

2.2. 겔화(gelation) 및 박막의 형성

열처리 온도에 따른 박막의 유기물 탈리 및 결정화 거동을 간접적으로 알아보기 위하여 제조된 졸을 110°C의 오븐에서 24시간 동안 강제 겔화시켜 유발에서 분쇄한 후 TG-DTA 및 XRD 분석을 하였다.

기판은 ITO-coated glass를 사용하였으며, 표면에 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 증류수 속에서 1시간

동안 끓여준 후 오븐에서 건조시켰다. 자체 제작한 딥-코터(dip-coater)를 이용하여 제조한 졸용액에 기판을 담그고, 안정화시키기 위하여 약 1분간 방치한 후, 약 4 cm/min.의 속도로 기판을 용액으로부터 끌어올려 코팅하였다. 코팅된 기판은 실온에서 유지시켜 건조시킨 후, 열처리부로 이동시켜 어닐링하였다.

졸용액의 농도변화와 코팅회수에 따른 두께 변화를 알아보기 위하여 박막의 두께를 ellipsometer(Auto EL-II, part No. A9819)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 특성평가

제조된 코팅용 졸의 농도변화에 따른 유동학적 특성을 살펴보기 위하여 Brookfield viscometer(Model LVTD-II)를 사용하여 shear rate를 변화시켜 가며 점도를 측정하였다. 졸 용액내의 금속 알콕사이드의 킬레이션에 이온트인 EAcAc의 첨가에 의한 metal complex의 형성과 겔분말의 열처리 온도에 따른 유기물 탈리 거동 및 금속-산소 결합의 형성을 확인하기 위하여 각각 KBr window 및 pellet을 이용하여 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 FT-IR 분석(Bomem社의 Hartmann & Braun MICHELSON, MB-series or Mattson Instruments 2020, Galaxy Series)을 하였다. 유기물의 탈리 온도와 결정화 온도를 확인하기 위하여 승온속도 15℃/min.로 대기중에서 700℃까지 TG-DTA 분석(Rigaku, Model PTC-10A, DTA unit)을 하였다. 겔 분말 및 박막의 상전이 거동은 DTA 분석 결과를 바탕으로 400~600℃의 온도범위에서 30분간 열처리한 후, 회절각(2θ) 20~60°의 범위에서 XRD 분석(CuKα, 30 kV, 15 mA, Rigaku, Model No. D/Max-2A)을 하였다.

박막의 유전율은 ITO-coated glass 기판상에 PZT 박막을 형성한 후, 증착법으로 지름 1.5 mm인 원형의 Al 상부전극을 형성하여 LCR meter(Universal Bridge, Model Mz-827, Meruro Electric corp.)로 정전용량을 측정 후, 다음의 식에 의해 박막의 유전상수를 구하였다.

$$k = \frac{Ct}{k_0A}$$

- k : Dielectric constant of thin film
- C : Capacitance
- t : Thickness of thin film
- k₀ : Permittivity of free space(8.85×10⁻¹² F/m)
- A : Electrode area

또한, 박막의 미세구조 변화를 살펴보기 위하여 SEM 분석(JEOL, JSM-820)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Lead acetate tri-hydrate의 탈수(dehydration)

일반적으로 PZT 졸 제조시 Pb알콕사이드는 용매로 사용되는 알콜에 대하여 불용성이기 때문에 Pb의 출발 물질로서 비교적 용해도가 높아 고농도의 졸을 제조할 수 있는 lead acetate tri-hydrate를 사용한다. 그러나 hydrate의 형태이므로 용매에 용해되었을 경우 부산물로 H₂O를 생성하게 되며, 다음에 첨가되는 금속 알콕사이드와 수화반응을 일으켜 침전이 생기는 등, 전체 공정을 제어하기가 어려워진다. 따라서 lead acetate tri-hydrate의 탈수(dehydration)는 필수적인 과정이며, 현재까지는 알콜 또는 초산 용매에 용해시킨 후 분별증류의 방법¹⁰⁾을 사용해 왔다. 그러나 분별증류에 의한 탈수는 용액내에 일정분율의 물이 존재하게 되므로 증류과정을 여러번 반복해야 하는 문제점이 있다. 반면 진공오븐에서 탈수시키는 경우에는 이러한 번거로움과 잔류하는 일정분율의 물을 완전히 제거할 수 있게 된다. 따라서 본 실험에서는 진공오븐에서 lead acetate tri-hydrate를 탈수시키는 방법을 사용하였으며, acetate기가 해리되지 않도록 80℃의 낮은 온도, 160 torr의 압력하에서 건조시켰다. Fig. 2는 진공건조시 건조시간에 따른 lead acetate tri-hydrate의 질량 감소를 나타낸 것이다. 탈수반응이 진행됨에 따라 급격히 질량이 감소하여 1시간 30분 이후에는 이론적으로 계산한 값(14.25%)에 도달하였으므로, 1시간 30분의 건조로 충분히 탈수될 수 있음을 알 수 있었으며, FT-IR 스펙트럼에서도 OH⁻ 흡수피크가 존재하지 않음을 확인하였다.

3.2. 코팅용 졸의 특성

Table 1은 EAcAc 첨가량과 refluxing 온도를 변화시켜 가며 제조한 PZT 코팅용 졸의 안정도를 나타낸 것이다. 각각의 조건에서 제조된 PZT 졸은 투명하고 침전 생성을 확인할 수 없었다. 그러나 상온 refluxing의 경우에는 EAcAc를 1몰 이상 첨가한 경우, 약 2주 경과 후 불투명해졌으나, 나머지 졸들은 3개월 이상까지도 안정하였다. 따라서 안정한 졸에 대해서만 이하의 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 금속 알콕사이드의 킬레이션 과정에서 metal complex의 형성을 확인하기 위하여 FT-IR 분석한 결과이다. EAcAc는 상온에서 (a)의 keto type과 (b)의 enol

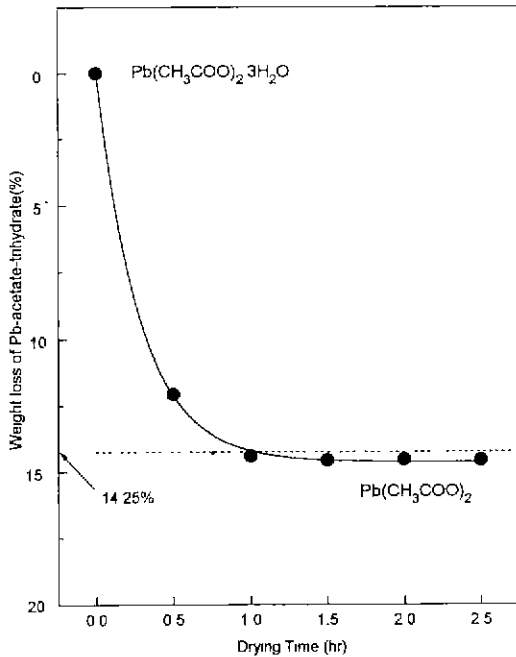
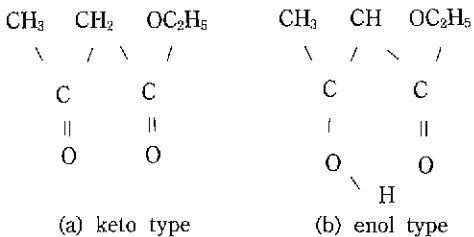


Fig. 2. Weight loss of lead acetate tri-hydrate during vacuum dehydration (at 80°C, 160 torr).

type의 혼합물로 존재한다¹¹⁾고 알려져 있다. Fig. 3(b)의 EAcAc의 spectrum에서 1633 cm⁻¹와 1745 cm⁻¹의 흡수 피크는 각각 keto와 enol type의 C=O 신축진동을 나타내고 있다.



EAcAc는 금속 알콕사이드와 반응하여 enol type의 구조를 취하여 metal complex를 형성한다고 알려져 있는데, Zr 알콕사이드와 Ti 알콕사이드를 혼합한 후, EAcAc 1몰을 첨가한 용액의 FT-IR 스펙트럼인 Fig. 3의 (c)에서 1633 cm⁻¹와 1745 cm⁻¹의 C=O 흡수 피크가 사라지고, enol type의 C=O와 C=C 이중결합을 나타내는 혼합 피크가 1527 cm⁻¹와 1616 cm⁻¹에 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 유기물의 구조가 바뀌므로써 금속 알콕사이드가 킬레이션되어 metal complex가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. Stability of Polymeric PZT Sol with EAcAc Content and Refluxing Temperature

Refluxing Temperature	EAcAc Contents (mol)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
R.T.	◎	◎	●	●	●
80°C	◎	◎	◎	◎	◎
106°C	◎	◎	◎	◎	◎

◎: clear and stable, ●: turbid and unstable

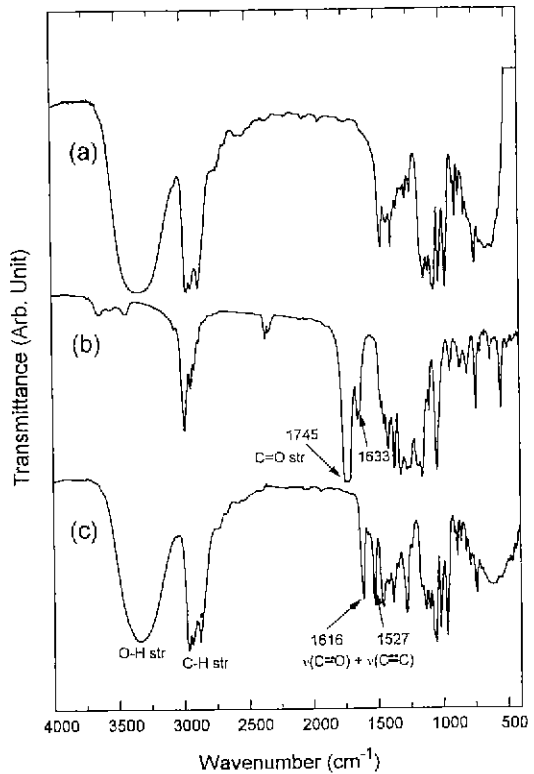


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) mixed solution of Zr isopropoxide, Ti isopropoxide and propanol (before chelation), (b) EAcAc, (c) solution after mixing of a and b solution (after chelation).

3.3. 겔 분말의 특성

Fig. 4는 EAcAc를 0, 0.5, 1몰로 변화시켜 가며 80°C에서 refluxing하여 제조한 졸을 오븐에서 건조시킨 후 TG-DTA 분석한 결과이다. 80°C 부근에 나타나는 흡열 피크와 미량의 질량감소는 겔표면에 존재하는 알콜 및 수분의 증발에 의한 것이며, 306°C 부근의 1차 발열 피크와 급격한 질량감소는 겔구조내에 잔류하는 유기물

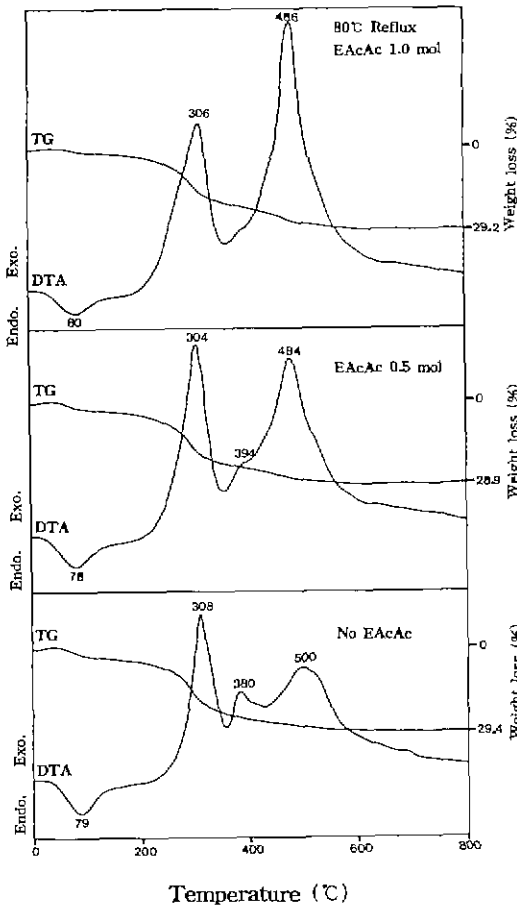


Fig. 4. TG-DTA curves of PZT gel powder dried from the sol refluxed at 80°C as a function of EAcAc content.

의 연소에 의한 것으로 EAcAc의 첨가량에 따라 큰 변화는 없었다. 그러나 380~390°C 사이의 2차 발열 피크와 480~500°C 사이의 3차 발열 피크는 XRD 분석 결과와 비교해 볼 때 각각 비정질상에서 pyrochlore상으로의 전이와 pyrochlore상에서 perovskite상으로의 전이에 의해 나타나는 것으로 판단되며, EAcAc의 첨가량에 따라 차이를 보이고 있다. 2차 발열 피크는 EAcAc의 첨가량이 증가할수록 고온쪽으로 이동하며 점차 무디어지고 있는데, 이는 겔 구조내의 급속과 결합된 EAcAc의 양이 많을수록 높은 온도까지 비정질 상태로 존재하고 있다가 강유전상으로 전이되는 것으로 생각된다. 3차 발열 피크의 경우에는 EAcAc를 첨가하지 않은 경우에는 500°C에서 나타지만 EAcAc를 첨가한 경우에는 485°C의 낮은 온도쪽으로 이동됨을 알 수 있으며, 이러한 결과는 EAcAc의 킬레이션에 의해 부분가수분해 반응시 알콕사

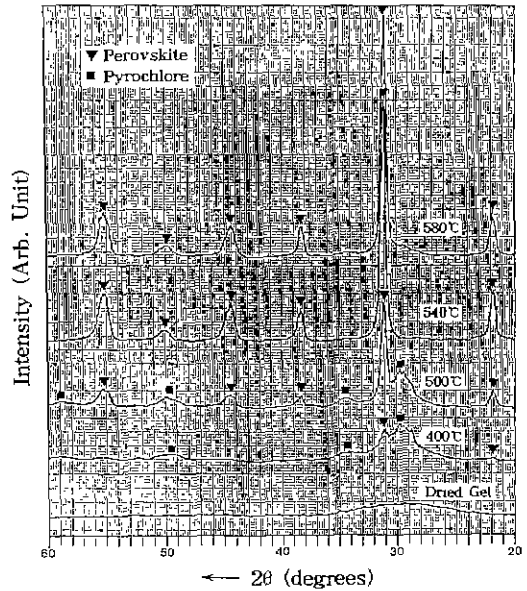


Fig. 5. XRD patterns of PZT gel powder heat-treated at various temperature for 30 min. (EAcAc 0.5 mol, R.T. refluxing).

이드간의 물에 대한 반응성을 맞추어 주므로써 겔의 균질성이 향상된 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 TG-DTA 분석에 근거하여 겔분말을 각 온도에서 30분간 열처리하여 XRD 분석한 결과이다. 건조 겔상태는 졸-겔법으로 제조된 분말의 전형적인 비정질 상태를 나타내고 있으며, 400°C에서 열처리한 경우에는 pyrochlore상이 존재하며 31.2° 부근에 perovskite의 (110)의 피크가 나타나기 시작함을 알 수 있다. 500°C 열처리시에는 pyrochlore상과 perovskite상이 혼재하고 있으며 540°C 열처리시 perovskite 단일상으로 존재함을 알 수 있다.

EAcAc의 첨가량과 refluxing 온도에 따른 perovskite상으로의 전이온도 변화를 Fig. 6에 XRD 분석결과로 나타내었다. 안정한 졸을 형성할 수 있는 영역내에서 제조한 PZT 겔은 EAcAc의 첨가량이 증가할수록 낮은 온도에서 perovskite상으로 전이하며, 540°C에서 perovskite 단일상으로 존재함을 알 수 있었으며 이러한 결과는 TG-DTA 분석 결과와 잘 일치하고 있었다. 또한 106°C refluxing한 경우의 결과는 80°C refluxing의 경우와 유사하였다.

Fig. 7은 겔분말을 각 온도에서 30분간 열처리한 후 FT-IR 분석한 결과이다. 건조 겔의 경우에는 겔구조내에 유기물이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 열처리 온도가

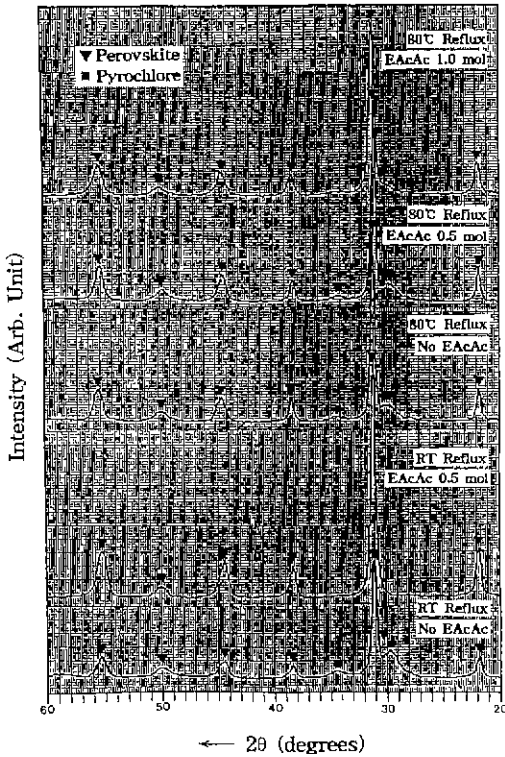


Fig. 6. XRD patterns of PZT gel powder heat-treated at 540°C for 30 min. as a function of EAcAc content and refluxing temperature.

증가할수록 유기물에 관련된 피크가 약해지며, 500°C에서는 유기물이 완전히 제거된 것으로 판단된다. 한편 500~700 cm⁻¹에 나타나는 금속-산소 결합과 관련된 흡수 밴드가 열처리온도가 증가할수록 620 cm⁻¹ 부근에 단일한 흡수밴드로 나타나며 그 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 620 cm⁻¹의 흡수밴드는 TiO₆와 ZrO₆ octahedra의 vibration에 의한 것이며, perovskite의 농도에 비례한다고 알려져 있다²⁾. 본 실험에서는 540°C 이상의 온도에서는 620 cm⁻¹의 흡수밴드가 더 이상 증가하지 않았으며 perovskite 단일상으로 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5의 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다.

3.4. 박막의 특성

ITO-coated glass 기판상에 dip coating하여 박막을 형성한 후 분말의 XRD 조건과 동일하게 XRD 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 겔분말의 XRD 분석결과와 마찬가지로 540°C에서 30분 동안 열처리했을 때 perovskite 단일상으로 존재함을 알 수 있다.

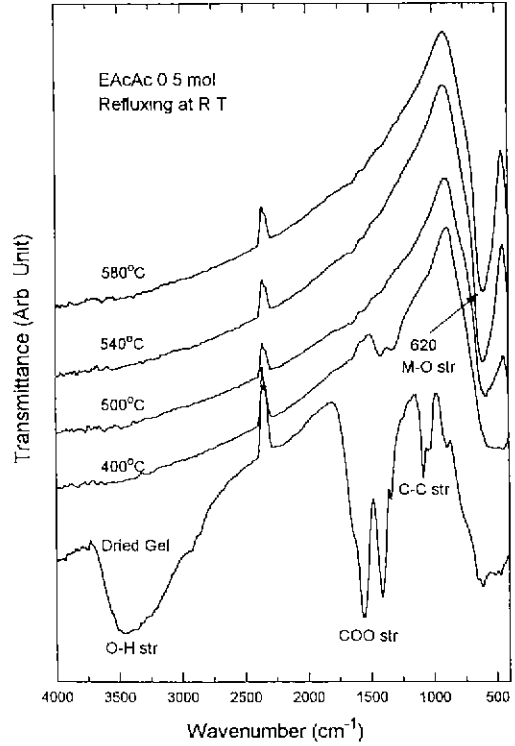


Fig. 7. FT-IR spectra of PZT gel powder annealed at various temperature for 30 min.

Fig. 9는 DRAM용 cell-capacitor에 응용되는 각 물질의 유전상수값을 이용하여 박막두께에 따른 capacitance density의 이론치를 나타낸 그림이다. 256 M byte DRAM에 사용되기 위해서는 100 fF/μm² 이상의 capacitance density를 가져야 하며, 물질의 유전율이 클수록 박막의 두께가 두꺼워져도 가능함을 알 수 있으며, 유전율이 ~1000 정도인 PZT의 경우에는 약 90 nm 이하의 두께를 가질 때 100 fF/μm² 이상의 capacitance density를 가질 수 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 졸용액의 농도의 변화와 멀티코팅에 의해 박막의 두께를 조절하였으며 Fig. 10과 Fig. 11에 각각 농도변화와 코팅회수에 따른 박막의 두께를 나타내었다. 0.05몰에서 0.4몰까지 코팅용 졸의 농도를 변화시켜 박막을 형성하였을 때 약 20~130 nm 정도의 박막두께를 얻을 수 있었으며, 0.1 몰의 졸로 1~5회 멀티코팅하여 박막을 형성시켰을 경우 약 25~110 nm의 두께를 얻을 수 있었다. 두 경우에 있어서 비슷한 정도의 박막두께를 얻을 수 있으나 멀티코팅으로 두께를 조절할 경우에는 코팅 및 firing 단계를 반복해야 하므로 같은 두께를 얻기 위해 졸의 농도를 조절하여 1회에 코팅하는 경우보다 공정이 복잡해

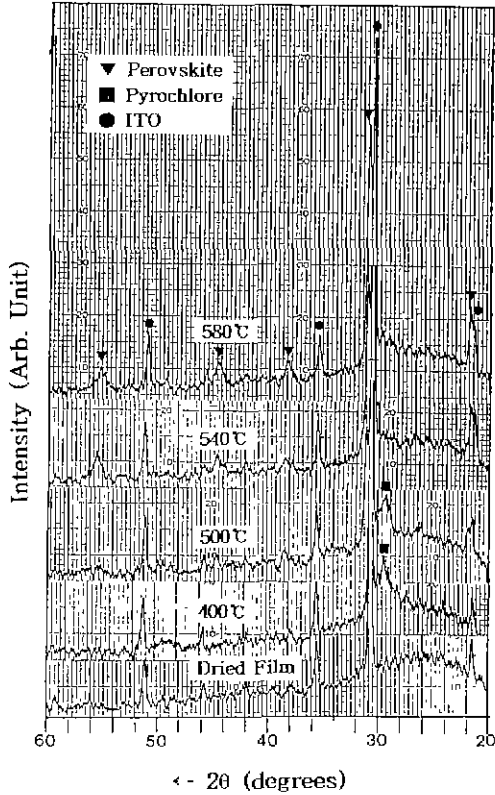


Fig. 8. XRD patterns of PZT thin film heat-treated at various temperature for 30 min. (EAcAc 0.5 mol, R.T. refluxing).

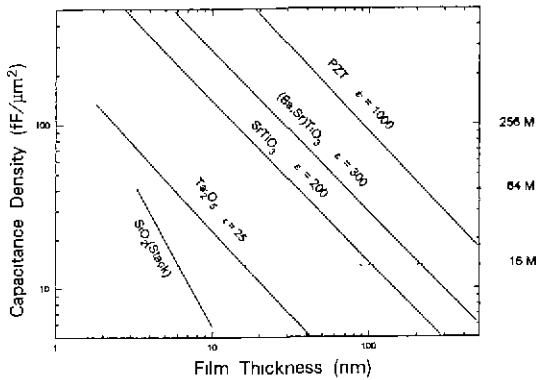


Fig. 9. Materials for DRAM Cell-Capacitor.

지며, 각 코팅층 사이에 먼지 등의 불순물이 혼입할 수 있는 확률이 높아지므로 불순물에 의한 유전적 특성의 저하 및 박막상의 균열이 예상된다. 한편 0.3몰 이하의 농도 및 0.1몰 용액의 4회 이하 멀티코팅으로 90 nm

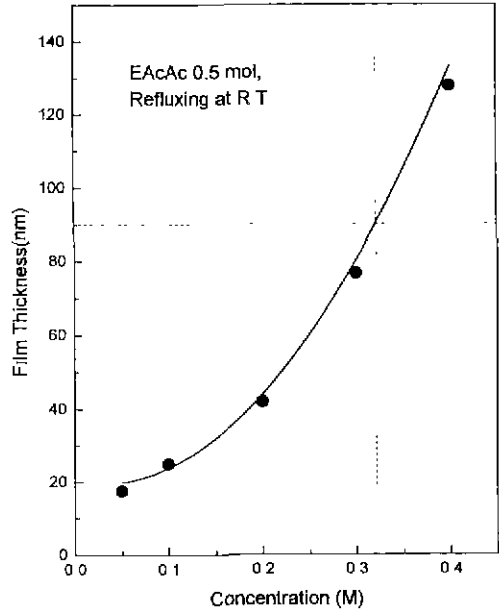


Fig. 10. Thickness variation of PZT thin film with concentration of coating solution (1 cycle).

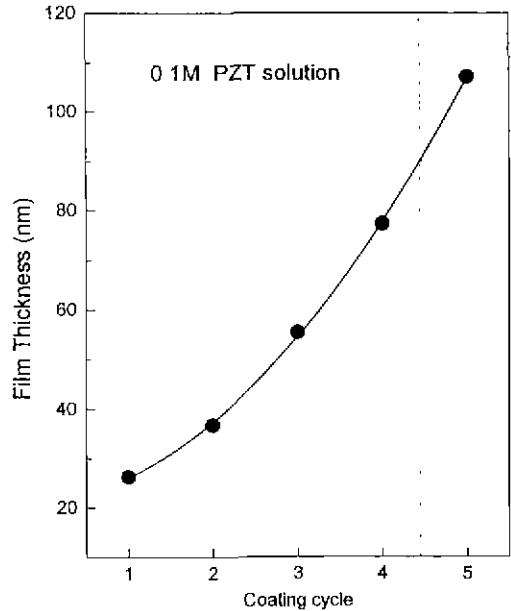


Fig. 11. Thickness variation of PZT thin film with coating cycle.

이하의 박막 두께를 얻을 수 있음을 알 수 있으며, Fig. 9 와 비교하면 이러한 PZT 박막의 두께영역 내에서 256 M byte DRAM으로 응용될 수 있음을 알 수 있다.

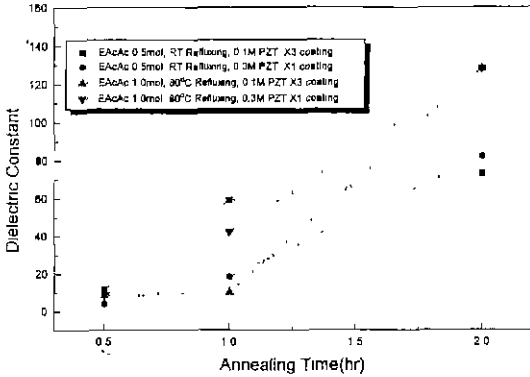


Fig. 12. Dielectric constant of PZT thin film annealed at 540°C.

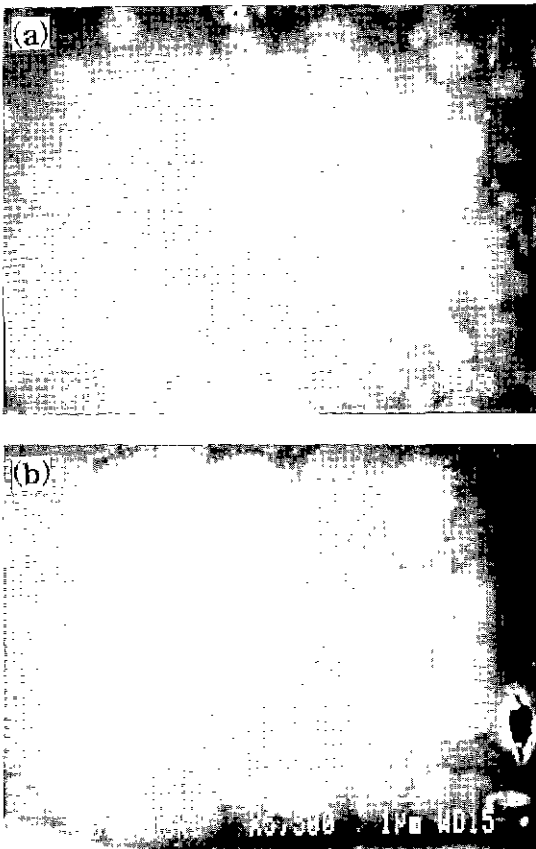


Fig. 13. SEM of PZT thin film annealed at 540°C for (a) 30 min. and (b) 1 hr, respectively.

Fig. 12는 용액 제조조건, 코팅용 졸의 농도 및 코팅 회수를 달리하여 제조한 박막을 540°C에서 annealing 시간을 변화시켜 가며 유전율을 측정할 결과이다. An-

nealing 시간이 증가할수록 유전율이 증가하였으며, 졸 용액 제조시 상온에서 refluxing한 경우보다 80°C에서 refluxing한 경우의 유전율이 더 높은 것을 알 수 있다. Fig. 13은 540°C에서 각각 30분, 1시간 동안 annealing한 박막의 SEM 사진이다. 540°C에서 30분 열처리한 경우 pyrochlore matrix상에 구형의 perovskite상이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 540°C에서 1시간 열처리한 경우에는 그 크기가 증가하여 perovskite의 분율이 증가하였음을 알 수 있었다. 따라서 유전율의 증가는 강유전상의 분율 증가에 기인한 것으로 생각된다. 그러나, 형성된 박막은 사용된 기관, 상부 및 하부전극 등의 영향으로 전반적으로 낮은 유전율값을 나타내었다.

4. 결 론

1. FT-IR 분석을 통해 금속 알콕사이드가 EAcAc에 의하여 킬레이션되어 metal complex를 형성하는 것을 확인할 수 있었으며, 킬레이션에 의해 대기중에서 PZT coating용 졸을 제조할 수 있었다.

2. 겔 분말의 TG/DTA, XRD, FT-IR 분석을 통해 clear 졸을 형성할 수 있는 영역내에서 EAcAc의 첨가량이 증가할수록 강유전상으로의 전이온도가 낮아짐을 알 수 있었으며, 비교적 낮은 온도인 540°C에서 30분간 열처리하여 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다.

3. 540°C에서 열처리시간을 변화시킨 박막의 유전상수는 열처리시간에 따라 증가하였으며, 540°C, 2 hr 열처리 후 1 kHz, 상온에서 측정된 박막의 유전상수는 최고 128이었다..

4. 박막 표면의 SEM 관찰 결과 540°C, 30분 annealing한 경우, 약 1 μm 정도의 구형 perovskite상이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, annealing 시간이 증가할수록 크기가 증가되어(2~3 μm) 강유전상의 분율이 증가함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 과학재단의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C.A. Araujo, A.D. Mcmillan, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro and J.F. Scott, "Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, **104**, 241-256 (1990).

2. R. Moazzami, and W.H. Shepherd, "Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Film for DRAM Applications," *IEEE Transaction on Electron Devices*, **39**, 2044-2049 (1992).
3. K. Sreenivas, M. Sayer, D.J. Baar and M. Nishioka, "Surface Acoustic Wave Propagation on Lead Zirconate Titanate Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 709-711 (1988).
4. G.C. Frye, C.J. Brinker, A.J. Ricco, S.J. Martin, J. Huliard and D. H. Doughty, "Sol-Gel Coatings on Acoustic Wave Devices: Thin Film Characterization and Chemical Sensor Development," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 583-593 (1990).
5. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceram. Bull.*, **71**, 85-95 (1992).
6. D.R. Biswas, "Deposition Process for Films and Coatings," *J. Mater. Sci.*, **21**, 2217-2223 (1986).
7. C.J. Brierley, C. Trundle, L. Considine, R.W. Whatmore and F.W. Ainger, "The Growth of Ferroelectric Oxides by MOCVD," *Ferroelectrics*, **91**, 181-192 (1989).
8. S.B. Krupanidhi, N. Maffer, M. Sayer and K. EL-Assal, "R.F. Magnetron Sputtering of Ferroelectric PZT Films," *Ferroelectrics*, **51**, 93-98 (1983).
9. A.J. Hurd and C.J. Brinker, "Sol-Gel Film Formation by Dip Coating," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 575-581 (1990).
10. C.H. Peng, S.W. Park and S.B. Desu, "Characterization of Chemically Deposited PZT Films," pp. 169-186 in *Ceramic Trans.*, Vol. 25, *Ferroelectric Films*, Ed. by A.S. Bhalla and K.M. Nair, The Am. Ceram. Soc. (1992).
11. G. Yi and M. Sayer, "Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films," *Ceram. Bull.*, **70**, 1173-1179 (1991).
12. R.A. Lipeles, "FTIR Study of Consolidation and Crystallization of Sol-Gel Deposited PZT Films," pp.147-154, in *Ceram Transac.*, **25**, *Ferroelectric Films*, Ed. by A.S. Bhalla, K.M. Nair, The Am. Ceram. Soc. (1992).