

솔-젤법에 의한 강유전성 PZT 박막의 제조; (III) 급속열처리방법이 미세구조 및 유전특성에 미치는 영향

홍 권 · 박성호 · 김병호

고려대학교 재료공학과

(1995년 3월 25일 접수)

Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing; (III) Effect of Rapid Thermal Annealing on Microstructures and Dielectric Properties

Kwon Hong, Sung Ho Park and Byong Ho Kim

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

(Received March 25, 1995)

요 약

솔-젤법을 이용하여 강유전성 PZT 박막을 ITO 유리기판에 제조하였다. 급속열처리 방법 사용시 중간열처리와 최종열처리를 계속 반복하여 코팅하는 방법(R-I)과 중간열처리 단계만 6회 반복하여 코팅한 후 한번의 최종열처리하는 방법(R-II)으로 2500 Å 두께를 갖는 PZT 박막을 제조하여 미세구조 및 유전특성을 비교하였다. R-II의 방법으로 제조한 박막이 R-I보다 미세한 구조를 갖고 있었으며, 열처리방법에 따른 유전특성의 차이는 없었다. 그러나 열처리 온도에 따른 페로프스카이트상 분율의 증가에 의해 유전특성이 향상되었다. R-I의 방법으로 620°C에서 제조한 박막의 1 kHz에서의 유전율은 256이었으며, 잔류분극(P_r) 및 항전계(E_c)는 각각 14.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 64 kV/cm이었다.

ABSTRACT

Sol-Gel derived ferroelectric PZT thin films were fabricated on ITO/Glass substrate. Two kinds of rapid thermal annealing methods, R-I (six times of intermediate and final annealing) and R-II (one final annealing after six times of intermediate annealing) were used for preparation of multi-coated PZT thin films. 2500 Å-thick PZT thin films were obtained by the R-I and R-II methods and characterized by microstructures and dielectric properties. In case of using R-II, the microstructure was finer than that of R-I and there was no distinguishable difference in dielectric properties of PZT thin films between the R-I and R-II methods. But dielectric properties were enhanced by increasing perovskite phase fraction with increasing annealing temperature. Measured dielectric constant of PZT thin film annealed at 620°C using the R-I method was 256 at 1 kHz. Its remanant polarization (P_r) and coercive field (E_c) were 14.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 64 kV/cm, respectively.

Key words: Sol-Gel process, Ferroelectric, PZT thin films, Rapid thermal annealing, Dielectric properties

1. 서 론

20년전 bulk 형태의 강유전체 재료가 개발된 이래 매트릭스 타입의 메모리는 작동전압이 높고 half-select 문제에 기인한 메모리 손실, fatigue 및 메모리 set 등의 문제점이 제기되어 왔다. 또한 최근에는 전자기기의 소형화 및 집적화의 추세로 bulk 재료가 한계점에 도달한 상태이다. 현재 각 메모리 사이트에 박막으로 강유전

메모리 재료를 제조하거나, Si CMOS 회로위에 강유전 메모리 재료를 덧붙여 상기의 문제점을 해결해 나가고 있으며, 이미 박막화가 진행된 디바이스가 생산되고 있다. 특히 외부전계에 의한 자발분극과 스위칭 특성이 우수한 강유전체 PZT 박막은 컴퓨터 및 마이크로 프로세서 분야에서 재료 및 공정개발^{2,3)}이 활발히 연구되고 있다.

PZT 박막을 DRAM에 응용⁴⁾하기 위해서는 높은 유

전상수, 낮은 누설전류 및 높은 항전계 등의 전기적 성질이 요구되며, 하부전극의 개발, 반도체공정에 적용할 수 있는 낮은 온도에서의 증착기술이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 대기중에서 안정한 polymeric PZT 솔을 합성한 후, 높은 정전밀도를 갖는 치밀한 박막을 제조하고자 하였으며, 열처리시 급속열처리(rapid thermal annealing) 방법을 사용하였다. 급속열처리는 승온속도를 수백 °C/min 이상으로 박막을 열처리하는 방법으로 단시간내에 어닐링하기 때문에 비용의 절감뿐만 아니라 기판과 박막간의 상호 확산을 최소화하여 기판의 손상과 휘발물질의 손실을 최소화할 수 있는 장점^{5b)}을 가지고 있기 때문에 반도체공정에서 많이 사용되고 있다. PZT 박막제조시 급속열처리하는 파이로클로로상이 형성되는 저온의 온도영역을 빠르게 지나침으로써 파이로클로로상의 형성을 억제하고 페로프스카이트상의 핵생성을 촉진하여 저온에서 단일 페로프스카이트상을 형성하는데 효과적⁷⁾이다. PZT 박막을 반도체 메모리소자에 응용하기 위해서는 낮은 공정온도가 요구된다. 열처리온도가 높으면 Si-웨이퍼의 도핑 프로파일을 변화시킬 뿐 아니라 확산에 의해 하부전극이 산화되는 등 각 층간의 계면 및 박막의 표면특성을 저해하기 때문에 반도체공정에 응용하기 위해서는 낮은 공정온도가 필수적이다. 그러므로 급속열처리방법을 사용하면 기판의 산화를 최소화하여 박막의 계면특성과 표면의 미세구조를 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 열처리시 Pb의

휘발이 PZT 박막의 조성변화를 야기하므로 이를 억제하므로써 조성의 조절이 용이하게 된다. 따라서 본 연구에서는 열처리 조건의 변화에 따른 박막의 미세구조 및 상전이 거동이 박막의 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 PZT 솔 및 박막의 제조

본 연구에서 제조한 Zr/Ti의 조성비가 52/48인 PZT 솔은 Kim^{8a)} 등이 보고한 방법에 따라 제조하였다. Lead acetate trihydrate는 질량비로 5% 과잉 첨가하였으며, 촉매로는 암모니아수 0.03몰을 첨가한 염기성 PZT 솔을 이용하였다. 기판으로는 ITO(indium tin oxide) 유리(ITO : 2000 Å, sheet resistivity ; 7.5 Ω/□, Samsung Corning)를 사용하여 4 cm/min의 인상속도로 딥-코팅에 의해 6회의 멀티코팅으로 약 2500 Å의 박막을 형성하였으며, 열처리시 승온속도 약 300°C/min의 급속열처리 방법을 사용하였다. 유기물의 탈리를 위한 중간열처리는 400°C, 최종열처리는 560~640°C에서 하였으며, R-I의 경우는 최종열처리 단계까지 반복하여 코팅하는 방법으로 박막의 두께를 조절하였으며, R-II는 중간열처리 단계까지 반복하여 코팅한 후 최종열처리한 경우이다. 본 실험에서 사용한 열처리 방법을 Fig. 1에 나타내었다.

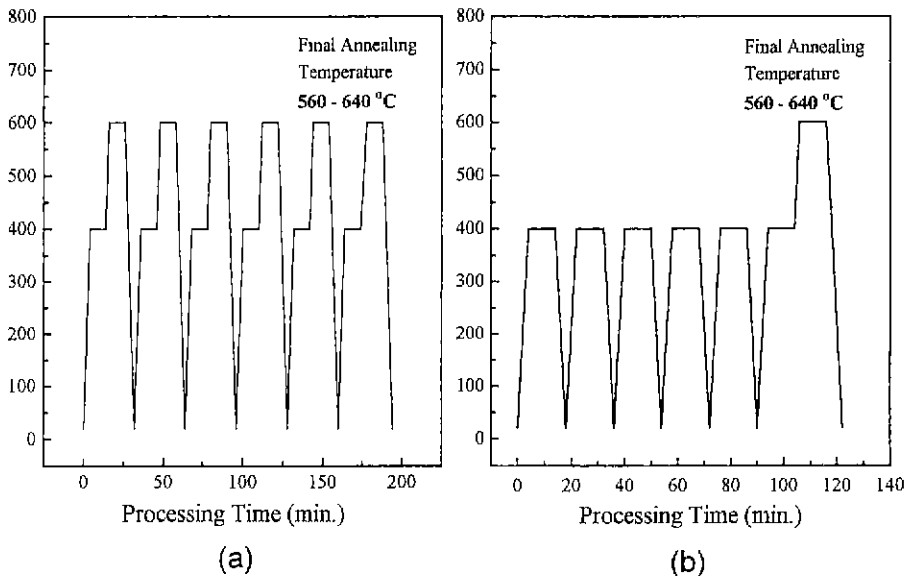


Fig. 1. Annealing schedule for multiple coating process of PZT thin films; (a) R-I and (b) R-II method.

2.2. 분석 및 유전특성 평가

열처리 온도 및 시간에 따른 박막의 상전이 거동 및 단일 페로프스카이트상을 얻을 수 있는 열처리 조건을 최적화하기 위해 박막의 XRD(CuK α , 30 kV, 30 mA, Philips, PW 1710) 분석을 하였고, 열처리 온도에 따른 상전이 거동을 관찰하기 위하여 SEM(JEOL JXA-8600SX) 분석을 하였다.

박막의 조성분석을 위해 EPMA(electron probe microanalysis)분석을 하였다(JEOL JXA-8600SX). 박막의 두께가 얇을 경우 기관의 피크가 겹쳐져 정량적인 조성분석이 불가능하였으므로 조성분석을 위해 두께 약 1 μ m의 박막을 제조하여 분석하였다. 페로프스카이트상 영역과 파이로클로로상의 영역에서 각각 ZAF법¹⁰⁾에 의해 정량적인 조성분석을 하였다.

하부전극으로 ITO가 2000 \AA 의 두께로 코팅되어 있는 유리를 기관으로 사용하여 열처리 조건에 따라 약 2500 \AA 의 PZT 박막을 제조한 후, 상부전극은 진공증착법으로 Pt를 직경 1 mm로 증착하여 ITO/PZT/Pt의 캐패시터를 제조하였다. 박막의 정전용량(capacitance) 및 C-V 특성은 LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 측정하였다. 정전용량은 0.1~100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, C-V 특성은 1 kHz의 주파수에서 -10~10 V의 바이어스 영역에서 측정하였다. 또한 modified Sa-

wyer-Tower circuit¹¹⁾을 이용하여 60 Hz, 6 V의 인가전압하에서 이력특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 상전이 거동 및 미세구조

Fig. 2와 3은 R-I와 R-II의 방법으로 제조한 박막의 XRD 결과이다. R-I의 경우 640 $^{\circ}$ C에서 10분동안 열처리 하였을 때 대부분의 파이로클로로상이 페로프스카이트상으로 전이되었으나, R-II의 경우 640 $^{\circ}$ C, 10분의 열처리 시에도 파이로클로로상은 남아 있으며 열처리 시간이 증가할수록 31.2 $^{\circ}$ 의 페로프스카이트상의 회절강도는 증가하였다. 그러나 R-I와 R-II는 최종열처리 온도에서의 어닐링시간이 각각 60분 및 10분으로 차이가 있기 때문에 Fig. 2에 나타난 XRD 결과만으로는 상대적 비교가 어려우며, Fig. 3에 나타난 최종열처리 온도에서의 어닐링시간이 같은 조건하에서 제조한 시편의 XRD 피크강도로부터 R-I 방법이 페로프스카이트상의 형성에 효과적인 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 R-I으로 제조한 박막의 열처리온도에 따른 미세구조 결과이다. 560 $^{\circ}$ C에서 0.5~3 μ m의 페로프스카이트상이 핵생성되었으며, 열처리온도가 높아짐에 따라 핵생성자리(nucleation site)의 수는 크게 증가하지 않았

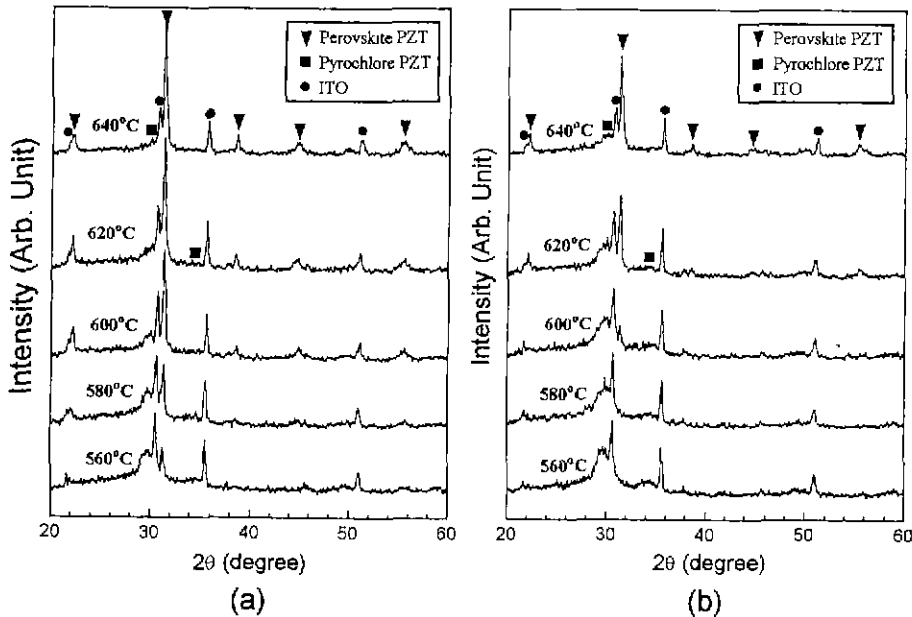


Fig. 2. XRD patterns of PZT thin films coated on ITO/Glass substrate with various final annealing temperatures for 10 min.; (a) R-I and (b) R-II method.

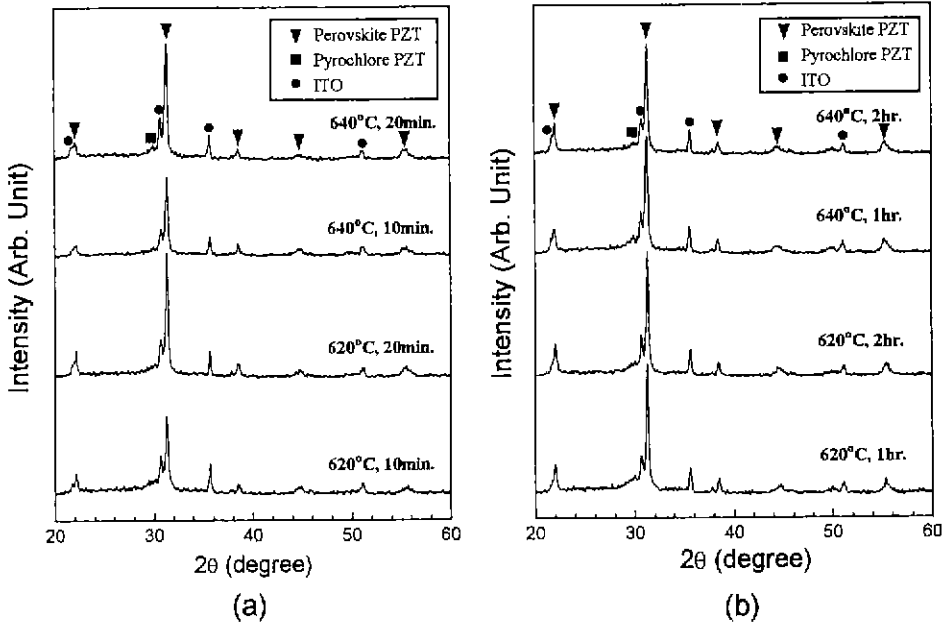


Fig. 3. XRD patterns of PZT thin films coated on ITO/Glass substrate with various final annealing temperatures and holding times; (a) R-I and (b) R-II method.

으며, 입자성장에 의해 상분율이 증가하였다. 640°C, 20분 열처리시 입자크기는 대부분 4~7 μm이었으나 핵생성 단계중에 있는 0.5~3 μm의 페로프스카이트상도 잔존하였다. Fig. 3의 XRD 결과에서는 640°C에서 20분 열처리시 상전이가 거의 완료된 것으로 나타났으나 미세구조에서는 상당량의 피로클로로상이 남아있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 R-II로 제조한 박막의 열처리온도에 따른 미세구조 결과이다. 열처리온도 증가에 따른 미세구조 결과, 560~620°C의 온도범위에서 열처리온도가 증가할수록 핵생성자리의 수가 증가하였으며, 이와 동시에 입자성장이 진행되었다. 620°C부터 입자간의 clustering이 일어나 640°C, 10분 열처리시 입자크기는 1.5~2.5 μm이었으며, 핵생성단계에 있는 입자의 수는 R-I 방법에 비해 상대적으로 적었다.

Fig. 6은 R-II로 620 및 640°C에서 최종열처리시간을 증가시키며 제조한 박막의 미세구조 결과이다. 620°C, 30분 열처리시 10분 열처리에 비해 핵생성자리의 수는 거의 변화가 없었고, 입자성장에 의해 상분율이 증가하였으며 1시간의 열처리시 입자성장에 의한 clustering이 일어나 상분율이 급격히 증가하였다. 640°C 열처리시도 열처리 시간에 따라 핵생성자리의 수는 거의 변화가 없었으며, 입자성장에 의해 입자간의 clustering이 더

욱 증가하여 대부분 페로프스카이트상으로 존재하였다. 640°C, 2시간 열처리시 입자크기는 1~3 μm이었다. 그러나 XRD에 의한 페로프스카이트상의 분율과 SEM의 2차원적 image scanning에 의한 페로프스카이트 분율 계산에는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 560°C에서는 최고 30% 이상의 차이를 나타내고 있으며, 640°C의 경우에도 R-I 및 R-II 열처리 방법의 차이에 관계없이 평균 15%의 차이를 나타내고 있다. 이는 형성된 피로클로로상의 크기가 수 nm이므로 XRD 피크의 line broadening에 의해 피크강도가 낮게 나타나기 때문이다. 따라서 박막 PZT 제조시 단일상의 페로프스카이트상의 형성을 위한 열처리온도를 결정하기 위해서는 XRD 분석만으로는 불가능하며, 미세구조의 분석이 반드시 병행되어야 할 것으로 생각된다.

미세구조 관찰 결과로부터 R-I으로 제조한 박막의 경우 핵생성단계에서부터 큰 입자가 형성되었으며 열처리 온도가 높아져도 핵생성자리의 수는 거의 변화가 없고, 단지 입자성장에 의해서만 페로프스카이트상의 분율이 증가하였다. 밀티코팅시 매번 최종열처리를 하였기 때문에 2회 이상의 코팅시는 이전의 코팅시 형성된 피로클로로 및 페로프스카이트상 위에서 상전이가 일어나게 된다. 이 경우 하층의 페로프스카이트상은 새로운 핵이 형성되는 핵생성자리를 제공(seeding effect)하게

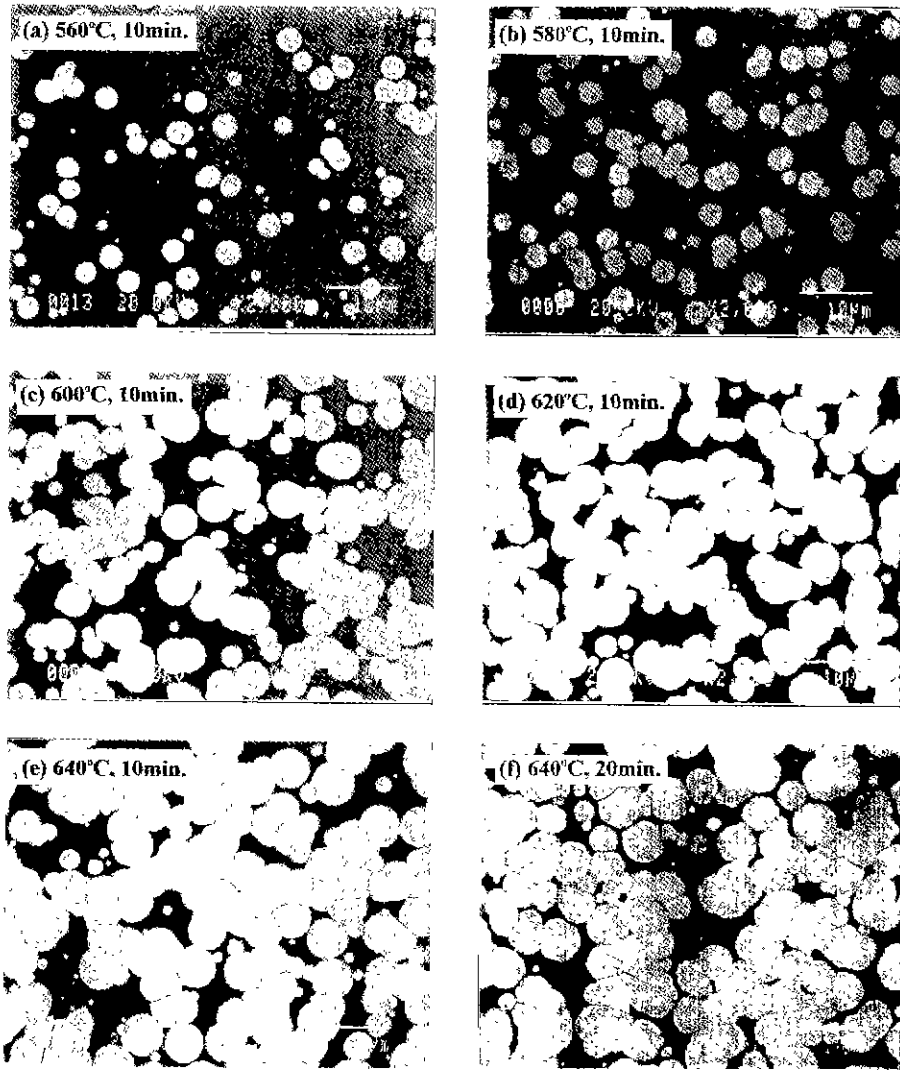


Fig. 4. SEM micrographs of PZT thin films with various final annealing temperatures using R-I method.

되는데, 이는 페로프스카이트상 위에 새로운 핵이 형성되는 것이 에너지적으로 우세하기 때문이다. 또한 입자 성장에 대한 활성화 에너지(activation energy)도 작기 때문에 페로프스카이트상 위에 형성된 핵은 파이로클로로/페로프스카이트 상경계까지는 빠르게 성장하고, 그 이후에는 성장속도가 느려지게 될 것이다. 따라서 R-I으로 박막을 제조하였을 경우, 하층의 페로프스카이트상 위에 우선적으로 핵생성이 일어나기 때문에 열처리온도의 증가에 따라 핵생성자리의 수가 거의 증가하지 않았으며, 여러크기의 입자가 분포하는 미세구조가 나타나게 되었다. 또한 페로프스카이트상 위에서 형성된 핵은 파이로클로로/페로프스카이트 경계까지는 빠르게 성장

하기 때문에 4~7 μm 입경을 갖는 미세구조가 나타났다.

R-II로 제조한 박막의 경우 중간열처리까지의 단계를 반복한 후, 최종적으로 1회 최종열처리하므로 열처리온도가 높아질수록 핵생성자리의 수가 급격히 증가하였다. 또한 균일한 핵생성이 일어나 1~3 μm 크기의 입자를 갖는 미세구조를 얻을 수 있었다. 따라서 PZT 박막의 파이로클로로/페로프스카이트 상전이는 기관(본 실험에서는 하층에 형성된 PZT 박막)과 박막의 상경계에서 일어나며, 입자성장은 interface-controlled 과정을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 8은 ITO 유리위에 R-II의 방법으로 6회 코팅한 PZT 박막의 파단면을 나타낸 것이다. 형성된 PZT

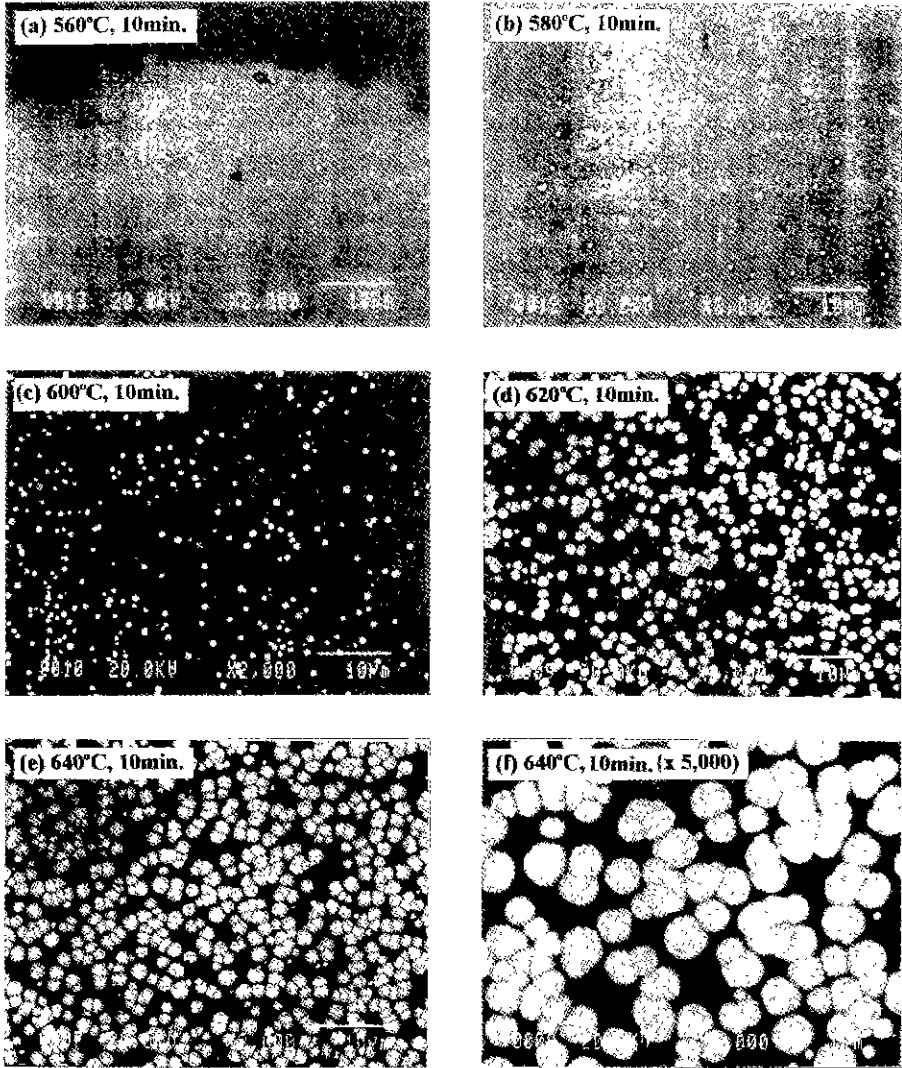


Fig. 5. SEM micrographs of I.T thin films with various final annealing temperatures using R-II method.

박막의 두께는 약 2500 Å이었으며, ITO 코팅층 위에 잘 접착되어 균질하게 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 박막의 조성분석

솔-겔 공정은 다성분계 세라믹스 제조시 조성조절이 용이하다는 장점을 가지고 있으나, 제조공정에서의 재현성이 문제시 된다. 따라서 본 실험에서 제조하고자 한 조성인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 와 정량분석으로부터 측정된 박막의 조성을 비교하기 위해 EPMA 분석을 통하여 정량적인 원소분석을 하였다.

20 keV, 2×10^{-9} A의 electron beam을 조사하여 각

원소로부터 검출된 X-선의 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer) 스펙트럼으로부터 정량적인 조성분석을 하였다. Pb의 경우 L 및 M선을 사용하였으며, Zr과 Ti은 각각 L선 및 K선을 사용하였다. 파이로클로로상 영역 및 페로프스카이트상 영역에서 각각 조성분석을 하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 박막의 조성분석 결과 파이로클로로상에서는 Pb가 부족하였으며, 페로프스카이트상에서는 Pb와 (Zr+Ti)의 비가 거의 1로 조성비가 잘 맞고 있음이 확인되었다. 그러나 Zr/Ti의 비는 약 50/50 정도로 솔 제조시 칭량한 조성인 52/48에서 약간 벗어나는 것을 알 수 있다. 그러나 EPMA 측정시 표준시료의 선정 및 기계적인 오차의 범위를 감안할 때

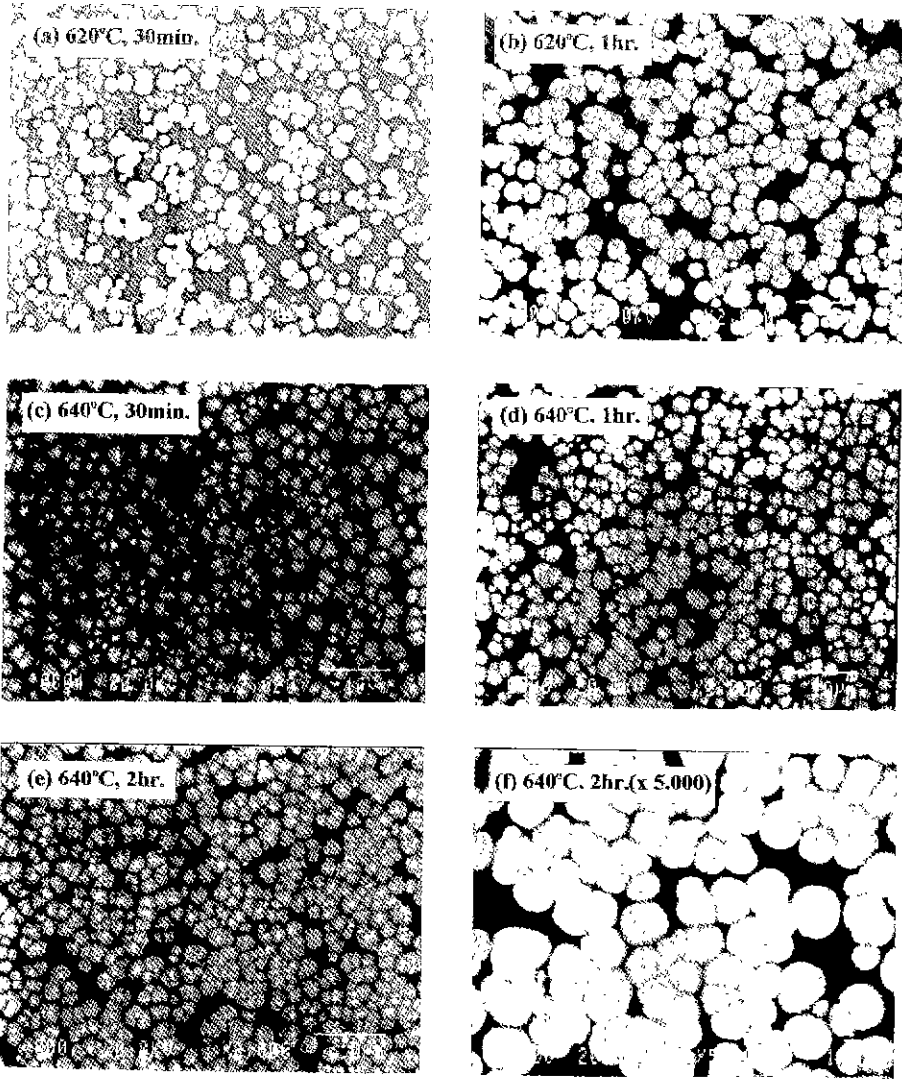


Fig. 6. SEM micrographs of PZT thin films annealed at 620°C and 640°C for various times using R-II method.

본 실험에서 제조한 PZT 박막은 솔 제조단계에서 목적으로한 52/48 조성과 잘 일치하였다. 또한 조성분석 결과 페로프스카이트 영역에서 Pb의 조성이 잘 일치하는 것으로 보아, 열처리과정에서 Pb의 휘발을 보상하기 위해 솔 제조단계에서 lead acetate trihydrate를 5 wt% 과잉 첨가한 것이 적합하였다고 생각된다.

3.3. 박막의 유전특성

3.3.1. 정전용량 및 유전율

Fig. 9는 급속열처리에 의해 제조한 박막의 주파수에 따른 정전용량(capacitance)을 측정한 결과이다. 열처리

온도가 높아짐에 따라 강유전상의 분율이 증가하여 정전용량은 증가하였으며, 주파수에 따라 감소하는 일반적인 유전체의 특성을 보이고 있다. R-I과 R-II는 열처리 온도가 증가함에 따라 서로 다른 경향을 보이고 있는데 이는 열처리방법에 따른 상전이거동의 차이 때문이다. 미세구조 결과에서와 같이 560°C 및 580°C에서 열처리하였을 때 R-I의 경우 R-II에 비해 페로프스카이트상의 크기가 크고 또한 상분율이 높았기 때문에 낮은 온도 영역에서도 높은 정전용량을 나타내었다. 이에 비해 R-II의 경우, 560 및 580°C에서는 페로프스카이트가 핵생성되는 단계이므로 그 크기가 상당히 작아 페로프스카

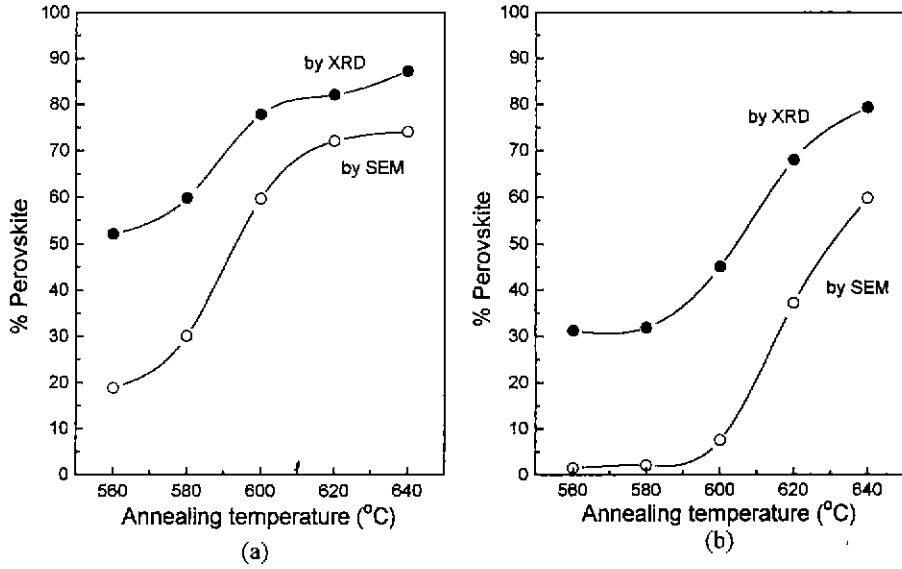


Fig. 7. Calculated perovskite fraction of PZT thin films annealed at various temperatures for 10 min. by (a) R-I and (b) R-II method.

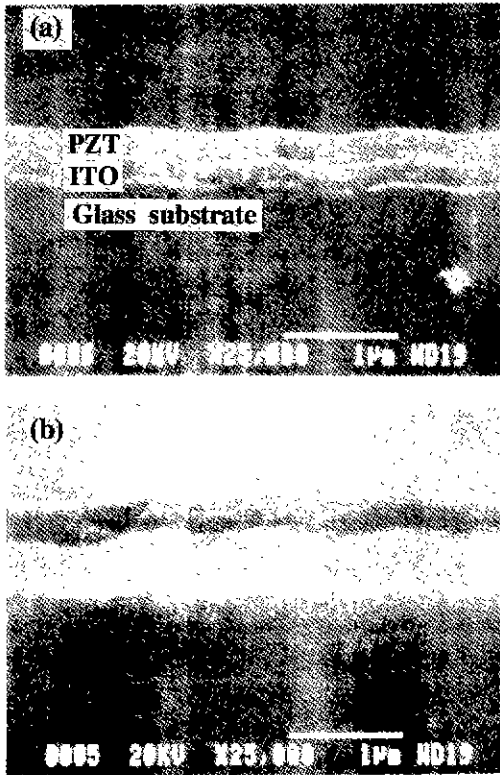


Fig. 8. SEM micrographs of PZT thin film on ITO/Glass substrate annealed at 640°C for 10 min. using R-II method; (a) cross-section and (b) tilted view.

Table 1. Composition of Sol-Gel derived PZT Film Measured by EPMA

Phase	Element	ZAF ratio	Atom %	Error	Formula
Pyrochlore	Pb	0.923	18.737	± 0.637	0.930
	Zr	1.078	10.533	± 0.325	0.523
	Ti	0.979	10.309	± 0.162	0.512
	O		60.421		3.000
Perovskite	Pb	0.937	20.110	± 0.647	1.006
	Zr	1.086	9.946	± 0.319	0.498
	Ti	0.981	9.981	± 0.160	0.499
	O		59.963		3.000

이트상의 분율이 작기 때문에 낮은 정전용량을 보이고 있다. 그러나 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자 성장에 의해 페로프스카이트상의 분율이 상당히 높아져 620 및 640°C에서는 R-I과 거의 같은 값을 나타내었다. 고주파 영역에서의 정전용량이 떨어지는 것은 열처리시 박막에 생긴 잔류응력에 의해 고주파영역에서 응답특성이 저하되었기 때문이라 생각된다. 또한 Fig. 10에 나타난 바와 같이 $\tan \delta$ 값은 열처리 온도의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 나타냈으며, 600°C 이상에서 제조한 PZT 박막은 0.13~0.17 값을 나타내었다.

측정한 정전용량값으로부터 박막의 유전율을 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 열처리 온도 증가에 따른

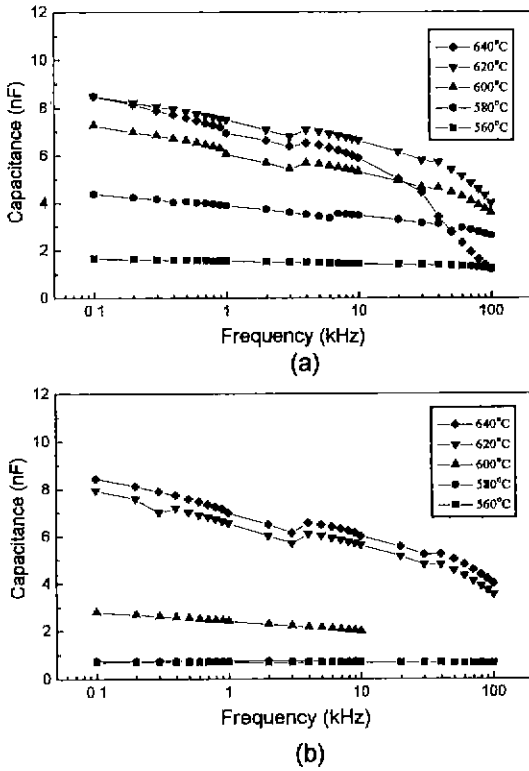


Fig. 9. Capacitance-frequency characteristics of PZT thin films annealed at various temperatures for 10 min.; (a) R-I and (b) R-II method.

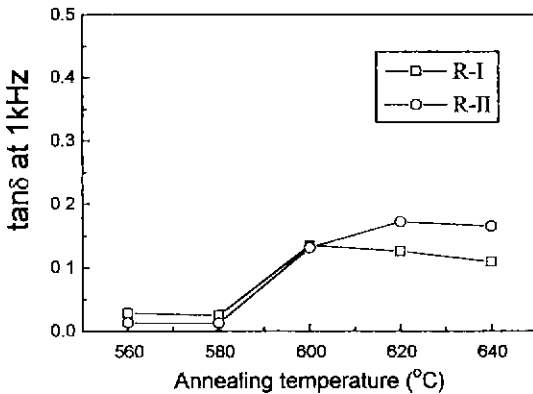


Fig. 10. Loss tangent of PZT thin films annealed at various temperatures.

페로프스카이트 분율의 증가로 유전율은 증가하였으며, 620°C 이상의 열처리 온도에서 제조한 PZT 박막의 유전특성은 열처리 방법에 따른 차이는 없었다.

3.3.2. C-V 특성

Table 2. Dielectric Constant of 2500 Å Thick PZT Films Measured at 1 kHz

Annealing Temperature	Dielectric Constant	
	R-I	R-II
560°C	55	25
580°C	140	27
600°C	224	86
620°C	256	236
640°C	236	254

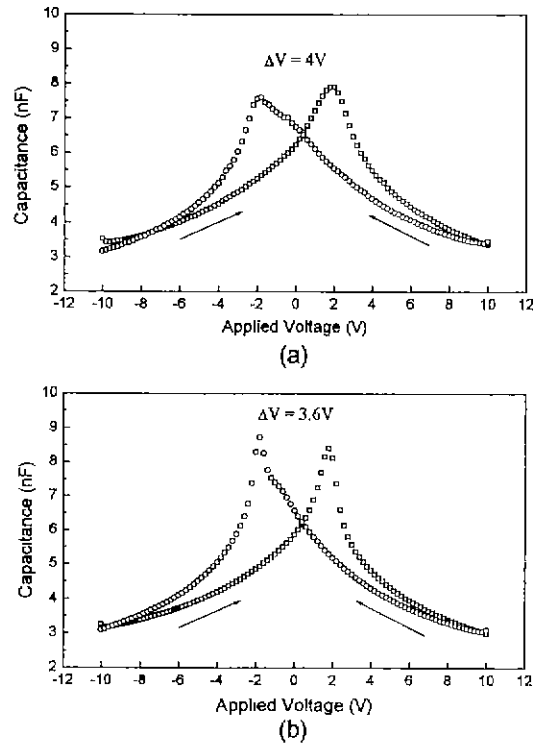


Fig. 11. C-V characteristics of PZT thin films; (a) R-I, 640°C, 10 min. and (b) R-II, 640°C, 2 hrs.

Fig. 11은 1 kHz의 주파수에서 인가전압을 -10~+10 V로 변화시키며 정전용량을 측정된 박막의 C-V(capacitance-voltage) 측정 결과이다. 순방향으로 바이어스를 걸었을 때는 피크가 오른쪽으로 치우쳐 있으며, 역방향의 바이어스를 걸었을 경우 왼쪽으로 피크가 이동하여 ΔV의 전압차가 발생하였다. 이러한 ΔV는 강유전체의 이력특성에 의해 발생하며, 이력곡선과 비교할 때 capacitance는 P-E(polarization-electric field) 곡선에서의 기

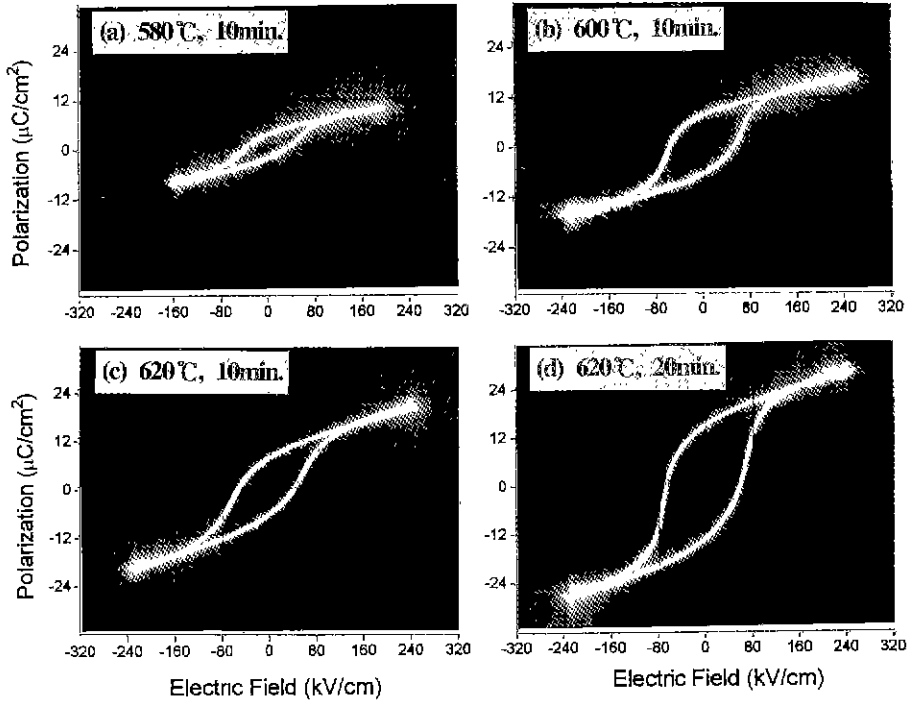


Fig. 12. Hysteresis loops of PZT thin films prepared by R-I method.

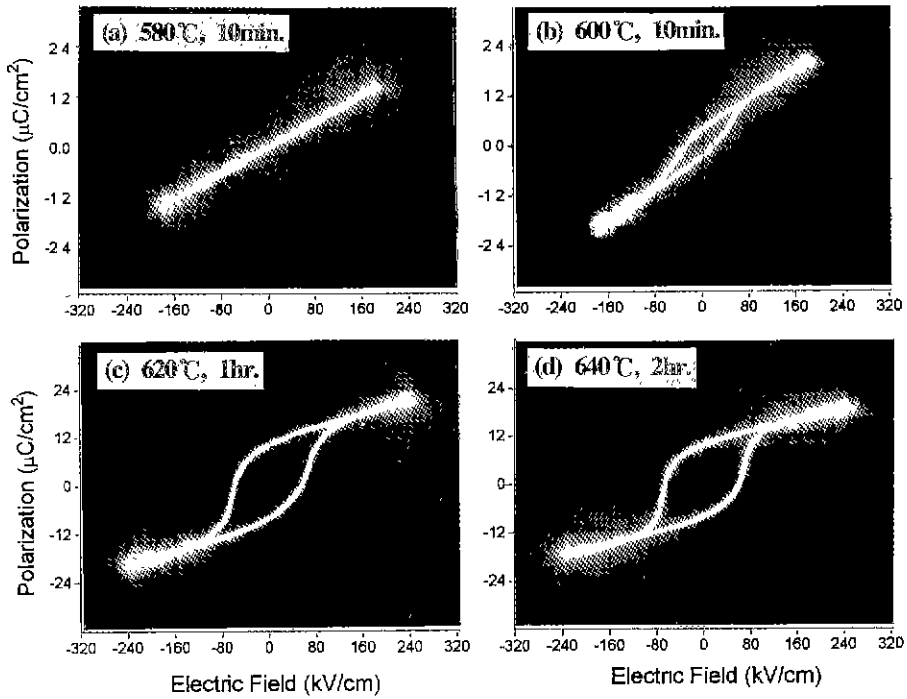


Fig. 13. Hysteresis loops of PZT thin films prepared by R-II method.

울기에 해당하는 값이므로 항전계에서 극대값을 갖게 된다. 그러므로 C-V 곡선으로부터 항전계값을 계산할 수 있다. 아래식에 의해 계산한 Fig. 10의 (a) 및 (b)의 항전계는 각각 80 kV/cm, 72 kV/cm이었다.

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta V}{d} = E_c$$

ΔV : C-V 곡선에서 피크 사이의 전압차

d: 박막의 두께

E_c : 항전계(coercive field)

3.3.3. 이력곡선(hysteresis curve)

본 실험실에서 제조한 modified Sawyer-Tower circuit을 oscilloscope(Tektronix 2280)에 연결하여 PZT 박막의 이력곡선을 측정하였다. Fig. 12는 R-I 방법으로 제조한 박막의 열처리온도에 따른 이력곡선을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높아질수록 상유전상인 파이로클로로상에서 강유전상인 페로프스카이트상으로의 상전이에 의해 이력특성이 나타나고 있다. 열처리온도 증가에 따른 강유전상으로의 상전이에 의해 잔류분극(remanent polarization, P_r) 및 항전계(coercive field, E_c)는 증가하였으며, 620°C, 20분 열처리시 각각 14.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 64 kV/cm의 값을 나타내었다.

Fig. 12는 R-II의 방법으로 제조한 PZT 박막의 이력특성을 나타낸 것이다. R-I의 경우와 마찬가지로 열처리온도의 증가에 따른 강유전상으로의 상전이에 의해 이력특성을 나타내고 있다. 미세구조 결과에서 나타났듯이 560 및 580°C에서는 페로프스카이트상이 핵생성되는 단계이므로 대부분 상유전상인 파이로클로로상으로 존재하고 있어 강유전특성에 의한 이력곡선이 나타나지 않았다. 600°C에서부터 이력특성이 나타나기 시작하였으며, 620°C에서는 전형적인 강유전체의 이력곡선이 나타났다. 이와 같은 결과는 미세구조 및 정전용량 측정결과에서 설명된 것과 같이 620°C에서 페로프스카이트상의 분율이 급격히 증가하였기 때문이다. 640°C, 2시간 열처리에 의해 제조한 박막의 잔류분극 및 항전계는 각각 9.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 64 kV/cm이었다.

4. 결 론

솔-젤 딥코팅법에 의한 PZT 박막제조시 급속열처리 방법의 차이에 따른 박막의 상전이 거동, 미세구조, 유전특성 및 이력특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. R-I 방법으로 제조한 박막의 경우 멀티코팅시 하층에 형성된 페로프스카이트상 위에서 우선적으로 핵생

성이 일어나 열처리 온도가 증가하여도 핵생성자리의 수는 거의 변화가 없었으며, 2차원적인 입자성장에 의해 페로프스카이트상의 분율이 증가하였다. R-I으로 640°C에서 열처리하였을 때 입경은 4~7 μm 였다.

2. R-II 방법으로 제조한 박막의 경우, 560°C에서 직경 0.2 μm 의 미세한 핵이 형성되었으며 열처리온도가 높아질수록 핵생성자리의 수가 급격히 증가하였다. 또한 열처리온도가 높아짐에 따라 입자성장이 진행되어, 640°C 열처리시 입경은 1~3 μm 였다.

3. 열처리방법에 따른 미세구조 관찰결과, R-I 방법으로 열처리시 하층에 형성된 페로프스카이트상 위에서 우선적으로 핵생성이 진행되는 것으로 보아 파이로클로로/페로프스카이트 전이는 기판에 의존성을 갖는 interface-controlled 과정임을 확인할 수 있었으며, 열처리공정의 변화를 통하여 박막의 미세구조 조절이 가능하였다.

4. EPMA에 의한 조성분석 결과, PZT 박막은 목적으로한 조성인 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 와 잘 일치하고 있었다.

5. 급속열처리에 의해 제조한 2500 Å PZT 박막의 유전특성 및 이력특성을 측정된 결과, 열처리방법에 따른 유전특성의 차이는 없었으며, 페로프스카이트상 분율의 증가에 의해 유전특성이 향상되었다. R-I의 방법으로 620°C에서 제조한 박막의 1 kHz에서의 정전밀도와 유전상수는 각각 9.5 $\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 및 256이였으며, 이력곡선으로부터 측정된 잔류분극 및 항전계는 각각 14.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 64 kV/cm이었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단의 핵심전문 연구과제의 연구비(과제번호: 931-0800-026-2) 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G.H. Haertling, "Ferroelectric Thin Films for Electronic Application," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(3), 414-420 (1991).
2. L. Cross and *et al.*, "Sol-Gel Fabrication of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thin Films Using Lead Acetylacetonate as the Lead Source," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1441-1444 (1993).
3. C.H. Peng and S.B. Desu, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films," *ibid.*, **77**(7), 1799-1812 (1994).
4. R. Moazzami, C. Hu and W.H. Shepherd, "Electric

- Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications." *IEEE Transactions on Electron Devices*, **30**(9), 2044-2047 (1992).
5. C.V.R. Kumar, M. Sayer and *et al.*, "Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(11), 1161-1163 (1991).
 6. C.V.R. Kumar, R. Pascual and M. Sayer, "Crystallization of Sputtered Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *J Appl. Phys.*, **71**(2), 864-874 (1992).
 7. J. Chen, K.G. Brooks, K.R. Udayakumar and L. Eric Cross, "Crystallization Dynamics and Rapid Thermal Processing of PZT Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 33-38 (1992).
 8. B.H. Kim, K. Hong and H.Y. Cho, "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," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(7), 804-812 (1994).
 9. B.H. Kim, K. Hong and S.H. Park, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing; (II) Effect of Catalysts on Densification and Crystallization," *ibid.*, in press (1995).
 10. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis; pp. 395-436, J.I. Goldstein, D.E. Newcobury and *et al.*, Plenum Press, New York and London, 1992.
 11. C.B. Sawyer and C.H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric," *Physical Review*, **35**, 269-273 (1930).