(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월06일
(11) 등록번호 10-2019522
(24) 등록일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 4/10 (2006.01) *H01G 4/33* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0018261
(22) 출원일자 2014년02월18일
심사청구일자 2018년11월15일
(65) 공개번호 10-2014-0116794
(43) 공개일자 2014년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-061938 2013년03월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR100453416 B1*
US05384294 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 2방 3고
(72) 발명자
도이 도시히로
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 쥬오겡큐쇼 나이
사쿠라이 히데아키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 쥬오겡큐쇼 나이
소야마 노부유키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 쥬오겡큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

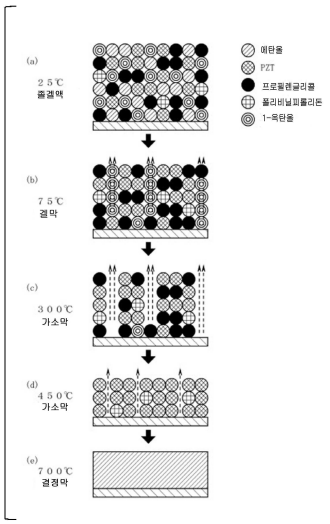
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 윤석채

(54) 발명의 명칭 **PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 및 그 제조 방법 그리고 그 조성물을 사용한 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법**

(57) 요 약

이 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물은, PZT 전구체와, 디올과, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜과, 물과, 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유한다. 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 이며, 조성물 100 질량% 중의 상기 디올의 비율이 16 ~ 56 질량%이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 ~ 0.25 몰이며, 상기 물의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰이며, 조성물 100 질량% 중의 직쇄상 모노알코올의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 이다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

PZT계 강유전체 박막을 형성하기 위한 조성물에 있어서,

상기 조성물이 PZT 전구체와, 디올과, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜과, 물과, 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유하고,

상기 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 이고,

상기 조성물 100 질량% 중의 상기 디올의 비율이 16 ~ 56 질량%이고,

상기 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 ~ 0.25 몰이고,

상기 물의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰이며,

상기 조성물 100 질량% 중의 상기 직쇄상 모노알코올의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 인 것을 특징으로 하는 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물.

청구항 2

PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 제조하는 방법에 있어서,

상기 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 가 되는 양의 PZT 전구체와, 상기 조성물 100 질량% 중의 비율이 16 ~ 56 질량% 가 되는 양의 디올과, 상기 PZT 전구체 1 몰에 대한 비율이 0.5 ~ 3 몰이 되는 양의 물을 혼합하고 반응시켜 합성액을 조제하는 공정과,

상기 합성액을 130 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 3 시간 환류하는 공정과,

상기 환류한 합성액에 상기 조성물 100 질량% 중의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 가 되는 양의 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 첨가하여 졸겔액을 조제하는 공정과,

상기 졸겔액을 100 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 10 시간 다시 환류를 실시하는 공정과,

상기 다시 환류를 실시한 졸겔액에 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 ~ 0.25 몰이 되는 양의 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 균일하게 분산시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 디올이 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜인, PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 디올이 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜인, PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 제조 방법.

청구항 5

하부 전극을 갖는 기판의 상기 하부 전극 상에 제 1 항에 기재된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 또는 제 2 항에 기재된 방법으로 제조된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 도포하고, 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 박막을 형성하는, PZT계 강유전체 박막의 형성 방법.

청구항 6

제 5 항에 기재된 방법에 의해 형성된 PZT계 강유전체 박막을 갖는 박막 콘덴서, 캐패시터, IPD, DRAM 메모리용

콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액츄에이터, 공진자, 초음파 모터, 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 및 그 제조 방법 그리고 그 조성물을 사용한 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법에 관한 것이다. 상세하게는 본 발명은 박막 캐패시터의 유전체층 등에 사용되는 PZT계 강유전체 박막을 졸겔법에 의해 형성하기 위한 조성물 및 그 제조 방법 그리고 그 조성물을 사용한 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 1 회당 도포 두께가 비교적 두껍더라도 보이드나 크랙이 발생하지 않고, 치밀하고 고특성인 박막을 얻을 수 있고 게다가 1 회의 소성으로 결정화할 수 있는 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 등에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2013년 3월 25일에 출원된 일본 특허 출원 제 2013-61938 호에 대하여 우선권을 주장하고 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 박막 캐패시터 등의 유전체층에 사용되는 강유전체 박막은 박막이라고 할지라도 사용에 견딜 수 있는 신뢰성을 얻기 위해서는 어느 정도의 두께를 갖는 막으로 형성할 필요가 있다. 또, 캐패시터 등의 점유 면적을 어느 정도 확보할 수 있도록 하는 디바이스 등에 있어서는 유전체층의 두께를 희생시키지 않고, 비교적 두께가 있는 막으로 형성할 수도 있다. 그런데, 졸겔법에서는 일반적으로 가소나 소성과 같은 고온 프로세스를 거치기 때문에, 1 회의 도포량을 많게 하여 보다 두꺼운 막을 얻고자 하면 소성 등을 할 때에 막 중에 발생하는 인장 응력이 증대되어 형성 후의 막에 크랙이 발생한다는 문제가 생긴다.

[0004] 형성 후의 막에 크랙이 발생하면 강유전체 박막의 전기 특성 등이 저하되기 때문에, 종래의 졸겔법에서는 1 회의 도포로 형성할 수 있는 막의 두께는 100 nm 정도가 한계로 되어 있고, 두께가 있는 강유전체 박막을 형성하는 경우에는 조성물의 도포나 소성 등을 복수회 반복하는 등의 방법이 채용되고 있었다. 그러나, 이 방법은 생산 효율을 저하시켜 제조 비용을 향상시킨다. 이 때문에, 재료면에서의 개량, 즉 크랙을 발생시키지 않고, 1 회의 도포로 형성되는 막두께를 보다 두껍게 할 수 있도록 하는 원료 용액의 연구나 개발이 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-261338호 (청구항 1, 단락 [0015] ~ [0024] , 표 1) 에는 Ti 를 함유하는 금속 산화물 박막을 성막하기 위한 원료 용액으로서, 그 원료 용액에 프로필렌글리콜을 첨가시킨 금속 산화물 박막 형성용 원료 용액 등이 개시되어 있다. 이 원료 용액에서는 크랙 등을 발생시키지 않고, 1 회의 도포로 0.2㎛ 이상의 두께를 갖는 막의 형성을 가능하게 하고 있다. 또, 고농도의 졸겔액에 고분자를 첨가하고, 성막 중에 발생하는 인장 응력을 완화함으로써, 크랙을 발생시키지 않고, 1 회의 도포로 형성되는 막의 두께를 보다 두껍게 할 수 있는 방법 등도 제안되어 있다 (예를 들어, J Sol-Gel Sci Technol (2008)47:316-325 참조.).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 일본 공개특허공보 2001-261338호 및 J Sol-Gel Sci Technol (2008)47:316-325 에 기재된 원료 용액 등에서는 첨가된 프로필렌글리콜이나 고분자에 의해, 크랙의 발생을 어느 정도 방지할 수는 있지만, 실용상 충분한 특성을 구비한 막으로 하기 위해서는 추가로 크랙의 발생을 억제하고, 또한 치밀한 막 구조의 막으로 형성할 필요가 있어, 추가적인 개량의 여지가 남아 있었다. 또, 비교적 두께가 있는 막을 형성할 때의 성막 공정의 간소화나 저비용화의 면에서도, 추가적인 개량이 요구되고 있었다. 또한, 막 중에 보이드가 형성되기 때문에, 공업적인 사용시에 충분히 치밀하고 고특성인 PZT 막을 형성하기는 어려웠다.

[0007] 본 발명의 목적은 1 회당 도포 두께가 비교적 두껍더라도 보이드 및 크랙이 발생하지 않고, 치밀하고 고특성인 박막을 얻을 수 있고, 또한 1 회의 소성으로 결정화할 수 있는 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 및 그 제조 방법 그리고 그 조성물을 사용한 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제 1 관점은 PZT계 강유전체 박막을 형성하기 위한 조성물에 있어서, 조성물이 PZT 전구체와, 디올과, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜과, 물과, 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유하고, 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 이며, 조성물 100 질량% 중의 상기 디올의 비율이 16 ~ 56 질량%이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.01 ~ 0.25 몰이며, 상기 물의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰이며, 조성물 100 질량% 중의 탄소 사슬 6 이상 12 이하인 직쇄상 모노알코올의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 인 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 제 2 관점은 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 가 되는 양의 PZT 전구체와, 조성물 100 질량% 중의 비율이 16 ~ 56 질량% 가 되는 양의 디올과, PZT 전구체 1 몰에 대한 비율이 0.5 ~ 3 몰이 되는 양의 물을 혼합하고 반응시켜 합성액을 조제하는 공정과, 이 합성액을 130 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 3 시간 환류하는 공정과, 환류한 합성액에 조성물 100 질량% 중의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 가 되는 양의 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 첨가하여 졸겔액을 조제하는 공정과, 이 졸겔액을 100 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 10 시간 다시 환류를 실시하는 공정과, 다시 환류를 실시한 졸겔액에 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 ~ 0.25 몰이 되는 양의 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 균일하게 분산시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 제 3 관점은 제 1 관점에 근거하는 발명으로서, 나아가 상기 디올이 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 제 4 관점은 제 2 관점에 근거하는 발명으로서, 나아가 상기 디올이 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 제 5 관점은 나아가 하부 전극을 갖는 기판의 상기 하부 전극 상에 제 1 관점의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 또는 제 2 관점의 방법으로 제조된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 도포하고, 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 박막을 형성하는 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법이다.

[0013] 본 발명의 제 6 관점은 제 5 관점의 방법에 의해 형성된 PZT계 강유전체 박막을 갖는 박막 콘덴서, 캐패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액츄에이터, 공진자, 초음파 모터, 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 제 1 관점의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물은 PZT 전구체와, 디올과, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜과, 물과, 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유하고, 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 이며, 조성물 100 질량% 중의 상기 디올의 비율이 16 ~ 56 질량%이다. 또, 상기 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.01 ~ 0.25 몰이며, 상기 물의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰이며, 조성물 100 질량% 중의 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 이다.

이로써, 졸겔법으로 강유전체 박막을 형성할 때, 이 조성물을 이용하면 1 회당 도포 두께가 100 ~ 250 nm 로 비교적 두껍더라도, 보이드 및 크랙이 발생하지 않고, 치밀하고 고특성인 박막을 얻을 수 있다. 또 2 회 도포하여 도포 두께가 200 ~ 500 nm 로 두꺼워져도 1 회의 소성으로 결정화할 수 있다. 또한, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 함유량이 비교적 적기 때문에, 성막 시의 고온 프로세스를 간소화할 수 있어 생산 효율을 향상시킬 수 있다. 또, 막의 잔류 응력을 저감시키는 효과가 얻어진다.

[0015] 본 발명의 제 2 관점의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 제조 방법에서는 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 가 되는 양의 PZT 전구체와, 조성물 100 질량% 중의 비율이 16 ~ 56 질량% 가 되는 양의 디올과, PZT 전구체 1 몰에 대한 비율이 0.5 ~ 3 몰이 되는 양의 물을 혼합하여 반응시켜 합성액을 조제하는 공정과, 이 합성액을 130 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 3 시간 환류하는 공정과, 환류한 합성액에 조성물 100 질량% 중의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 가 되는 양의 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 첨가하여 졸겔액을 조제하는 공정과, 이 졸겔액을 100 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 10 시간 다시 환류를 실

시하는 공정과, 다시 환류를 실시한 졸겔액에 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 ~ 0.25 몰이 되는 양의 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 균일하게 분산시키는 공정을 포함한다. 본 발명의 제조 방법에서는 적절히 가수분해시킴으로써, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 함유량을 줄이고 있기 때문에, 성막 시의 고온 프로세스를 간소화할 수 있어 생산 효율을 향상시킬 수 있는 조성물이 얻어진다.

[0016] 본 발명의 제 3 관점의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물에서는 상기 디올로서 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜이 함유되기 때문에, 보존 안정성 면에서 우수하다.

[0017] 본 발명의 제 4 관점의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 제조 방법에서는 상기 디올로서 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜을 사용하기 때문에, 고점도이고 후막 형성이 뛰어난 조성물이 얻어진다.

[0018] 본 발명의 제 5 관점의 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법에서는 하부 전극을 갖는 기판의 상기 하부 전극 상에 상기 본 발명의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 또는 상기 본 발명의 방법으로 제조된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 도포하고, 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 박막을 형성한다. 이 형성 방법에서는 본 발명의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 또는 본 발명의 방법으로 제조된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 사용하기 때문에, 1 회당 도포 두께가 100 ~ 250 nm 로 비교적 두껍더라도 보이드 및 크랙이 발생하지 않고, 치밀하고 고특성인 박막을 얻을 수 있다. 또 2 회 도포하여 도포 두께가 200 ~ 500 nm 로 두꺼워져도 1 회의 소성으로 결정화할 수 있다. 또한, 사용하는 조성물 중에 함유되는 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 함유량이 비교적 적기 때문에, 성막 시의 고온 프로세스를 간소화할 수 있어 생산 효율을 향상시킬 수 있다. 또, 막 구조의 치밀화를 촉진시키기 쉽다는 점에서도 생산 효율이 향상된다.

[0019] 본 발명의 제 6 관점의 박막 콘덴서 등은 상기 본 발명의 방법에 의해 형성된 보이드나 크랙의 발생이 매우 적고, 또한 치밀한 막 구조를 갖는 PZT계 강유전체 박막을 구비하기 때문에 전기 특성이나 수명 신뢰성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 은 본 발명 실시형태의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 액을 사용한 성막 중에 보이드가 발생하지 않는 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

도 2 는 종래예의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 액을 사용한 성막 중에 보이드가 발생하는 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

도 3 은 실시예의 박막 형성 시의 고온 프로세스에 있어서의 온도 프로파일의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 4 는 실시예 1 에서 얻어진 PZT계 강유전체 박막의 단면을 SEM (Scanning Electron Microscope, 주사형 전자 현미경) 으로 관찰하였을 때의 사진도이다.

도 5 는 실시예 22 에서 얻어진 PZT계 강유전체 박막의 단면을 SEM 으로 관찰하였을 때의 사진도이다.

도 6 은 비교예 1 에서 얻어진 PZT계 강유전체 박막의 단면을 SEM 으로 관찰하였을 때의 사진도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 형태를 도면에 기초하여 설명한다.

[0022] 본 실시형태의 조성물은 PZT계 강유전체 박막을 형성하기 위한 조성물의 개량이다. 그 특징이 되는 구성은 조성물이 PZT 전구체와, 디올과, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜과, 물과, 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유하고, 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 이며, 조성물 100 질량% 중의 상기 디올의 비율이 16 ~ 56 질량% 이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.01 ~ 0.25 몰이며, 상기 물의 비율이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰이며, 조성물 100 질량% 중의 탄소 사슬 6 이상 12 이하인 직쇄상 모노알코올의 비율이 0.6 ~ 10 질량% 인 점에 있다.

[0023] 본 실시형태의 조성물에 의해 형성되는 PZT계 강유전체 박막은 티탄산지르콘산납 (PZT) 등의 Pb 함유의 페로브스카이트 구조를 갖는 복합 금속 산화물에 의해 구성 되고, PZT 외에 PZT 에 La 원소를 첨가한 PLZT 가 함유된다. 조성물 중에 함유되는 PZT 전구체는 형성 후의 강유전체 박막에 있어서 상기 복합 금속 산화물 등을 구성하기 위한 원료이며, PZT 또는 PLZT 가 원하는 금속 원자비를 부여하도록 하는 비율로 함유된다. 구체적

으로는 일반식 : $(Pb_xLa_y)(Zr_zTi_{1-z})O_3$ 으로 나타냈을 때의 x, y, z 가 $1.00<x<1.25$, $0\leq y\leq 0.05$, $0.4<z<0.6$ 을 만족하는 금속 원자비가 되도록 하는 비율로 하는 것이 바람직하다. 또, PZT계 강유전체 박막에는 Mn 원소를 첨가한 PMnZT 나, Nb 원소를 첨가한 PNbZT 등도 함유된다.

[0024] PZT 전구체는 Pb, La, Zr 또는 Ti 등의 각 금속 원소에, 유기기가 그 산소 또는 질소 원자를 개재하여 결합되어 있는 화합물이 바람직하다. 예를 들어, 금속 알콕시드, 금속 디올 착물, 금속 트리올 착물, 금속 카르복실산염, 금속 β-디케토네이트 착물, 금속 β-디케토에스테르 착물, 금속 β-이미노케토 착물, 및 금속 아미노 착물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상이 예시된다. 특히 바람직한 화합물은 금속 알콕시드, 그 부분 가수분해물, 유기산염이다.

[0025] 구체적으로는 Pb 화합물, La 화합물로서는 아세트산 납 : $Pb(OAc)_2$, 아세트산 란탄 : $La(OAc)_3$ 등의 아세트산염이나, 납디이소프로폭시드 : $Pb(OiPr)_2$, 란탄트리이소프로폭시드 : $La(OiPr)_3$ 등의 알콕시드를 들 수 있다.

Ti 화합물로서는 티탄테트라에톡시드 : $Ti(OEt)_4$, 티탄테트라이소프로폭시드 : $Ti(OiPr)_4$, 티탄 테트라n-부톡시드 : $Ti(OnBu)_4$, 티탄테트라이소부톡시드 : $Ti(OiBu)_4$, 티탄테트라t-부톡시드 : $Ti(OtBu)_4$, 티탄디메톡시디이소프로폭시드 : $Ti(OMe)_2(OiPr)_2$ 등의 알콕시드를 들 수 있다. Zr 화합물로서는 상기 Ti 화합물과 동일한 알콕시드류가 바람직하다. 금속 알콕시드는 그대로 사용해도 되지만 분해를 촉진시키기 위해서 그 부분 가수분해물을 사용해도 된다. 또, Mn 화합물로서는 아세트산 망간, 2-에틸헥산산망간 또는 나프텐산 망간 등을 들 수 있다. 또, Nb 화합물로서는 니오브펜타에톡시드 또는 2-에틸헥산산니오브 등을 들 수 있다.

[0026] 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 농도를 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 로 한 것은, 하한치 미만에서는 충분한 막두께를 얻을 수 없고, 한편 상한치를 초과하면 크랙이 발생하기 쉬워지기 때문이다. 이 중, 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도는 산화물 농도로 20 ~ 25 질량% 로 하는 것이 바람직하다. 또한, 조성물 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도에 있어서의 산화물 농도란, 조성물에 함유되는 모든 금속 원소가 목적하는 산화물로 되었다고 가정하여 산출한, 조성물 100 질량% 에서 차지하는 금속 산화물의 농도를 말한다.

[0027] 조성물 중에 함유되는 디올은 조성물의 용매가 되는 성분이다. 구체적으로는 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 또는 1, 3-프로판디올 등을 들 수 있다. 이 중, 프로필렌글리콜 또는 에틸렌글리콜이 바람직하다. 디올을 필수 용매 성분으로 함으로써, 조성물의 보존 안정성을 높일 수 있다.

[0028] 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 디올의 비율을 16 ~ 56 질량% 로 한 것은, 하한치 미만에서는 침전이 생성되는 문제가 생기고, 한편 상한치를 초과하면 후막화하였을 때에 보이드 (마이크로포어) 가 생기기 쉬워지기 때문이다. 이 중, 디올의 비율은 28 ~ 42 질량% 로 하는 것이 바람직하다.

[0029] 또, 다른 용매로서는 카르복실산, 알코올 (예를 들어, 에탄올이나 1-부탄올, 디올 이외의 다가 알코올), 에스테르, 케톤류 (예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤), 에테르류 (예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르), 시클로알칸류 (예를 들어, 시클로헥산, 시클로헥산올), 방향족계 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌), 그밖에 테트라히드로푸란 등을 들 수 있고, 디올에 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 첨가시킨 혼합 용매로 할 수도 있다.

[0030] 카르복실산으로서는 구체적으로는 n-부티르산, α-메틸부티르산, i-발레르산, 2-에틸부티르산, 2, 2-디메틸부티르산, 3, 3-디메틸부티르산, 2, 3-디메틸부티르산, 3-메틸펜탄산, 4-메틸펜탄산, 2-에틸펜탄산, 3-에틸펜탄산, 2, 2-디메틸펜탄산, 3, 3-디메틸펜탄산, 2, 3-디메틸펜탄산, 2-에틸헥산산, 3-에틸헥산산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0031] 또, 에스테르로서는 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산tert-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산n-아밀, 아세트산sec-아밀, 아세트산tert-아밀, 아세트산이소아밀을 사용하는 것이 바람직하고, 알코올로서는 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메톡시에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 또, 본 실시형태의 조성물은 고분자 화합물인 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 또는 폴리에틸렌글리콜이 함유된다. 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸렌글리콜은 조성물 중의 액 점도를 조정하기 위해서 사용된다. 특히, 폴리비닐피롤리돈은 k 값에 의해 결정되는 상대 점도를 조정하기 위해서 사용된다. 여기서 k 값이란 분자량과 상

관하는 점성 특성치이며, 모세관 점도계에 의해 측정되는 상대 점도치 (25℃) 를 하기의 Fikentscher 식에 적용하여 산출되는 값이다.

[0033] $k\ 값 = (1.5\ \log\eta rel - 1)/(0.15 + 0.003c) + (300\ c\log\eta rel + (c + 1.5\ c\log\eta rel)^2)^{1/2} / (0.15c + 0.003c^2)$

[0034] 상기 식 중, 「ηrel」은 폴리비닐피롤리돈 수용액의 물에 대한 상대 점도를 나타내고, 「c」는 폴리비닐피롤리돈 수용액 중의 폴리비닐피롤리돈 농도 (wt%) 를 나타낸다.

[0035] 본 실시형태의 조성물에 함유되는 폴리비닐피롤리돈의 k 값은 30 ~ 90 인 것이 바람직하다. 두께가 있는 강유전체 박막을 형성하기 위해서는, 조성물을 기판 등에 도포할 때, 도포된 도막 (겔막) 이 그 두께를 유지하기 위해서 충분한 점도가 필요해지지만 k 값이 하한치 미만에서는 그것을 얻기 어렵다. 한편, 상한치를 초과하면 점도가 너무 높아져 조성물을 균일하게 도포하기 어려워진다. 또, 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 경우에는 중합도가 200 ~ 400 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 중합도가 하한치 미만에서는 상기 점도가 충분히 얻어지기 어렵고, 한편 중합도가 상한치를 초과하면 점도가 너무 높아져 조성물을 균일하게 도포하기 어려워지기 때문이다. 또, 폴리비닐피롤리돈은 크랙 억제 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

[0036] 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율을 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.01 ~ 0.25 몰로 한 것은, 하한치 미만에서는 크랙이 발생되기 쉬워지고, 한편 상한치를 초과하면 보이드가 발생되기 쉬워지기 때문이다. 이 중, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜의 비율은 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.025 ~ 0.075 몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 또는 폴리에틸렌글리콜은 분해 온도가 높은 데다, PZT 전구체와의 친화력이 크기 때문에, 막 중으로부터 제거되기 어려워 보이드의 원인이 되기 쉽다. 그래서, 첨가량은 가능한 한 적은 편이 바람직하지만, 본 실시형태의 조성물에서는 전구체를 적절히 가수분해하고, 막 중으로부터 유기물이 제거되기 쉽기 때문에, 이들의 첨가량을 비교적 저량으로 억제할 수 있다.

[0037] 또한, 여기서 모노머 환산에서의 몰값이란 고분자를 구성하는 모노머의 분자량을 기준으로 한 몰값을 의미하고, PZT 전구체 1 몰에 대한 모노머 환산의 몰값이란 고분자를 구성하는 모노머의 분자량을 기준으로 한 PZT 전구체 1 몰에 대한 몰값을 의미한다.

[0038] 또, 본 실시형태의 조성물은 이온 교환수, 초순수 등의 물을 함유한다. 조성물 중에 소정의 비율로 물을 함유시킴으로써, 전구체를 적당히 가수분해시키고, 그럼으로써 막 구조의 치밀화를 향상시키는 효과가 얻어진다. 물의 비율을 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 ~ 3 몰로 한 것은, 하한치 미만에서는 가수분해가 충분하지 않아 막 구조의 치밀화가 충분히 진행되지 않는 등의 문제가 생기고, 한편 상한치를 초과하면 가수분해가 지나치게 진행됨으로써 침전이 생기거나 막에 크랙이 발생되기 쉬워진다는 문제가 생기기 때문이다. 이 중, 물의 비율은 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.8 ~ 2 몰로 하는 것이 바람직하다.

[0039] 또, 본 실시형태의 조성물은 상기 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄상 모노알코올을 함유한다. 조성물 중에 소정의 비율로 직쇄상 모노알코올을 함유시킴으로써, 가소 시에 효과적으로 유기물을 막 외로 방출할 수 있는 겔막을 형성할 수 있고, 막두께가 100 ㎚ 를 초과하여도 치밀하고 고특성인 PZT막이 얻어진다. 상기 직쇄 모노알코올의 탄소 사슬을 6 이상 12 이하로 한 것은, 하한치 미만에서는 비점이 충분히 높지 않아 막의 치밀화를 충분히 실시할 수 없고, 상한치를 초과하면 막의 치밀화는 가능하지만 졸겔액에 대한 용해도가 낮아 충분한 양을 용해 시키기 어렵고, 또 액의 점성이 지나치게 높아지기 때문에, 스트리에이션 (striation, 가는 줄기, 줄무늬) 의 발생 등으로 인해 균일하게 도포할 수 없기 때문이다. 또한, 직쇄 모노알코올의 탄소 사슬은 7 ~ 9 로 하는 것이 바람직하다. 또 조성물 100 질량% 중의 직쇄상 모노알코올의 비율을 0.6 ~ 10 질량% 로 한 것은, 하한치 미만에서는 막 중에 충분한 간극을 만들 수 없어 프로세스 중에 막 중의 유기물을 효과적으로 제거할 수 없기 때문에 충분히 막의 치밀화가 진행되지 않고, 한편 상한치를 초과하면 막의 건조가 지연되어 건조될 때까지의 시간이 걸리기 때문에 막두께가 얇아져 버리기 때문이다. 또한, 조성물 100 질량% 중의 직쇄상 모노알코올의 비율은 1 ~ 3 질량% 로 하는 것이 바람직하다. 또, 탄소 사슬 6 의 직쇄 모노알코올은 1-헥산올이며, 탄소 사슬 7 의 직쇄 모노알코올은 1-헵탄올이며, 탄소 사슬 8 의 직쇄 모노알코올은 1-옥탄올이며, 탄소 사슬 9 의 직쇄 모노알코올은 1-노난올이다. 또, 탄소 사슬 10 의 직쇄 모노알코올은 1-데칸올이며, 탄소 사슬 11 의 직쇄 모노알코올은 1-운데칸올이며, 탄소 사슬 12 의 직쇄 모노알코올은 1-도데칸올이다.

[0040] 또, 상기 성분 이외에, 필요에 따라 안정화제로서 β-디케톤류 (예를 들어, 아세틸아세톤, 헵타플루오로부타노

일피발로일메탄, 디피발로일메탄, 트리플루오로아세틸아세톤, 벤조일아세톤 등), β-케톤산류 (예를 들어, 아세토아세트산, 프로피오닐아세트산, 벤조일아세트산 등), β-케토에스테르류 (예를 들어, 상기 케톤산의 메틸, 프로필, 부틸 등의 저급 알킬에스테르류), 옥시산류 (예를 들어, 락트산, 글리콜산, α-옥시부티르산, 살리실산 등), 상기 옥시산의 저급 알킬에스테르류, 옥시케톤류 (예를 들어, 디아세톤알코올, 아세토인 등), 디올, 트리올, 고급 카르복실산, 알칸올아민류 (예를 들어, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노에탄올아민), 다가 아민 등을 (안정화제 분자수) / (금속 원자수) 로 0.2 ~ 3 정도 첨가해도 된다. 이 중, 안정화제로서는 β-디케톤류의 아세틸아세톤이 바람직하다.

[0041] 또, 본 실시형태의 조성물에는 포름아미드계 용제 등의 극성 용매를 유기 도펀트로서 함유시킬 수도 있다. 포름아미드계 용제에는 포름아미드, N-메틸포름아미드 또는 N, N-디메틸포름아미드의 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 조성물에서는 PZT 전구체를 가수분해하고 있기 때문에 상기 포름아미드계 용제 등을 첨가하지 않아도 크랙이 적은 두꺼운 막을 형성할 수 있다. 한편, 이들을 병용함으로써, 상기 폴리비닐피롤리돈 등과의 조합에 의해, 더욱 크랙이 적고 또한 치밀한 막 구조를 갖는 막을 형성할 수 있다. 또, 조성물을 도포할 때에 보다 균일한 도막을 형성할 수 있고, 나아가 소성 시 용매의 추출을 좋게 하는 효과가 보다 향상된다. 상기 포름아미드계 용제 이외의 유기 도펀트로서는 모노에탄올아민이나 디에탄올아민 등의 에탄올아민류를 들 수 있고, 상기 포름아미드계 용제와의 병용도 가능하다. 이들은 금속 알콕시드에 배위하여 용액의 보존 안정성을 향상시키는 효과가 있기 때문에 바람직하다. 포름아미드계 용제를 함유하는 유기 도펀트의 비율은 조성물 100 질량% 중, 3 ~ 13 질량% 의 비율로 하는 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 본 실시형태의 조성물에는 란탄 (La), 망간 (Mn), 니오브 (Nb) 등의 금속 도펀트를 함유시킬 수도 있다. 이들 금속 도펀트는 PZT 전구체의 Pb 원 (源) 중의 Pb 1 몰에 대하여 0.002 ~ 0.03 몰이라는 저농도로 첨가되는 것이 바람직하다. 조성물 중에 소정의 비율로 금속 도펀트를 함유시킴으로써, 리크 전류의 저감, 유전율의 향상, 압전 특성의 향상, 기계적 품질 계수 (압전 소자 등이 고유 진동을 일으켰을 때의 공진 주파수 부근에 있어서의 기계적인 진동의 날카로움을 나타내는 상수) 의 향상 등의 효과가 얻어진다. 상기 금속 도펀트의 첨가 비율을 0.002 ~ 0.03 몰로 한 것은, 하한치 미만에서는 도핑의 효과가 충분히 얻어지지 않고, 상한치를 초과하면 이상 (異相) 이 석출되기 쉬워져 압전 특성 등이 저하되기 때문이다. 이 금속 도펀트는 PZT 전구체의 Pb 원 중의 Pb 1 몰에 대하여 0.005 ~ 0.01 몰로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0043] 계속해서, 본 실시형태의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물의 제조 방법에 대해 설명한다. 먼저, 상기 서술한 Pb 화합물 등의 PZT 전구체를 각각 준비하고, 이들을 상기 원하는 금속 원자비를 부여하는 비율이 되도록 칭량한다. 칭량한 상기 PZT 전구체와, 디올과, 물을 반응 용기 내에 투입하여 혼합하고, 바람직하게는 질소 분위기 중, 130 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 3 시간 환류하여 반응시킴으로써 합성액을 조제한다. 환류 후에는 상압 증류나 감압 증류의 방법에 의해 탈용매시켜 두는 것이 바람직하다. 또, 아세틸아세톤 등의 안정화제를 첨가하는 경우에는 탈용매 후의 합성액에 이들을 첨가하고, 질소 분위기 중, 130 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 5 시간 환류를 실시하는 것이 바람직하다. 그 후, 실온 하에서 방랭함으로써, 합성액을 실온 (25℃ 정도) 까지 냉각시킨다.

[0044] 냉각 후의 합성액에 직쇄상 모노알코올을 첨가하여 졸겔액을 조제한다. 이 때 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 17 ~ 35 질량% 가 되고, 디올의 비율이 16 ~ 56 질량% 가 되도록 조정한다. 또 상기 졸겔액에는 디올 이외의 용매를 첨가하는 것이 바람직하다. 다음으로 상기 졸겔액을 소정의 분위기 중, 예를 들어 질소 분위기 중, 100 ~ 175 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 10 시간 다시 환류를 실시한다.
또한, 포름아미드계 용제 등의 극성 용매를 함유하는 유기 도펀트를 첨가하는 경우에는 디올 이외의 용매 (알코올 등) 와 함께 첨가하는 것이 바람직하다.

[0045] 그리고, PZT 전구체 1 몰에 대한 비율이 모노머 환산으로 0.01 ~ 0.25 몰이 되는 양의 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 교반함으로써 균일하게 분산시킨다. 이로써, 본 실시형태의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물이 얻어진다.

[0046] 또한, 조성물의 조제 후, 여과 처리 등에 의해 파티클을 제거하고, 입경 0.5 μm 이상 (특히 0.3μm 이상 특히 0.2μm 이상) 인 파티클 개수를 조성물 1 밀리리터 당 50개 이하로 하는 것이 바람직하다. 조성물 중의 입경 0.5μm 이상인 파티클 개수가 조성물 1 밀리리터 당 50 개를 초과하면 장기 보존 안정성이 열등한 것이 된다. 이 조성물 중의 입경 0.5μm 이상인 파티클 개수는 적을수록 바람직하고, 특히 조성물 1 밀리리터 당 30개 이하인 것이 바람직하다.

[0047] 파티클 개수가 상기 범위 내가 되도록 조정한 후의 조성물을 처리하는 방법은 특별히 한정되지는 않지만 예를

들어 다음과 같은 방법을 들 수 있다. 제 1 방법으로서는 시판중인 구멍 직경 0.2㎛ 의 맴브레인 필터를 사용하여 시린지로 압송하는 여과법이다. 제 2 방법으로서는 시판중인 구멍 직경 0.05㎛ 의 맴브레인 필터와 가압 탱크를 조합한 가압 여과법이다. 제 3 방법으로서는 상기 제 2 방법에서 사용한 필터와 용액 순환조를 조합한 순환 여과법이다.

[0048] 어느 방법에서나, 조성물의 압송 압력에 따라 필터에 의한 파티클 포착률이 상이하다. 압력이 낮을수록 포착률이 높아지는 일은 일반적으로 알려져 있고 특히, 제 1 방법 또는 제 2 방법에서, 입경 0.5㎛ 이상인 파티클 개수를 조성물 1 밀리리터 당 50 개 이하로 하는 조건을 실현하기 위해서는 조성물을 저압으로 매우 천천히 필터로 통과시키는 것이 바람직하다.

[0049] 다음으로, 본 실시형태의 PZT계 강유전체 박막의 형성 방법에 대해 설명한다. 이 형성 방법은 졸겔법에 의한 강유전체 박막의 형성 방법이며, 원료 용액에, 상기 서술한 본 실시형태의 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물 또는 본 실시형태의 방법으로 제조된 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 사용한다.

[0050] 먼저, 상기 PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 기판 상에 도포하고, 원하는 두께를 갖는 도막 (겔막) 을 형성한다. 도포법에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 스핀 코트, 딥 코트, LSMCD (Liquid Source Misted Chemical Deposition) 법 또는 정전 스프레이법 등을 들 수 있다. 강유전체 박막을 형성하는 기판에는 하부 전극이 형성된 실리콘 기판이나 사파이어 기판 등의 내열성 기판이 사용된다. 기판 상에 형성되는 하부 전극은 Pt, TiO_X, Ir, Ru 등의 도전성을 가지고, 또한 강유전체 박막과 반응하지 않는 재료에 의해 형성된다. 예를 들어, 하부 전극을 기판측에서부터 차례로 TiO_X 막 및 Pt 막의 2층 구조로 할 수가 있다. 상기 TiO_X 막의 구체예로서는 TiO_2 막을 들 수 있다. 또한 기판으로서 실리콘 기판을 사용하는 경우에는 이 기판 표면에 SiO_2 막을 형성할 수 있다.

[0051] 기판 상에 도막을 형성한 후, 이 도막을 가소하고, 나아가 소성하여 결정화시킨다. 가소는 핫 플레이트 또는 급속 가열 처리 (RTA) 등을 이용하여 소정의 조건으로 실시한다. 가소는 용매를 제거함과 함께 금속 화합물을 열분해 또는 가수분해하여 복합 산화물로 전화시키기 위해서 실시하는 점에서, 공기 중, 산화 분위기 중, 또는 함수증기 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 공기 중에서의 가열에서도, 가수분해에 필요한 수분은 공기 중의 습기에 의해 충분히 확보된다. 또한, 가소 전에, 특히 저비점 용매나 흡착된 수분자를 제거하기 위해, 핫 플레이트 등을 이용하여 70 ~ 90 ℃ 의 온도에서 0.5 ~ 5 분간 저온 가열을 실시해도 된다.

[0052] 가소는 용매 등을 충분히 제거하고, 보이드나 크랙의 억제 효과를 보다 높이기 위하여, 혹은 막 구조의 치밀화를 촉진시키는 이유에서, 승온 속도와 가열 유지 온도를 변경시킨 2단 가소에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 2 단 가소를 실시하는 경우, 1 단째는 250 ~ 300 ℃ 로 3 ~ 10 분간 유지하는 가소로 하고, 2 단째는 400 ~ 500 ℃ 로 3 ~ 10 분간 유지하는 가소로 한다. 또 실온으로부터 1 단째의 가소 온도까지 승온 속도를 2.5 ~ 5℃ / 초로 비교적 느리게 하고, 1 단째의 가소 온도로부터 2 단째의 가소 온도까지 승온 속도를 30 ~ 100 ℃ / 초로 비교적 빠르게 하는 것이 바람직하다. 도 1의 (a) ~ (d) 에 나타내는 바와 같이, Scherer 등의 연구에 의해, 겔막 내부의 액체가 모관력으로 표면 근방으로 상승하여 겔이 건조되어 가는 모델이 제창되고 있다. 즉, 본 실시형태의 조성물인 졸겔액에는 표면 장력이 크고, PZT 전구 물질과의 친화성이 낮고, 또한 증기압이 낮은 탄소 사슬 6 이상 12 이하의 직쇄 모노알코올 (예를 들어, 탄소 사슬 8 의 1-옥탄올) 이 첨가되어 있기 때문에 (도 1의 (a)), 실온으로부터 1 단째의 가소 온도까지 천천히 승온시킴으로써, 겔막 중의 1-옥탄올이 모관력에 의해 겔막 표면까지 상승하여 증발되고 (도 1의 (b)), 적절한 간극이 형성된다 (도 1의 (c)). 다음으로 1 단째의 가소 온도로부터 2 단째의 가소 온도까지 비교적 빠르게 승온시킴으로써, 프로필렌글리콜이나 폴리비닐피롤리돈이 가스화되어 상기 간극을 통하여 신속하게 증발되므로, 내부에 프로필렌글리콜이 탄화된 다이아몬드 라이크 카본이 생성되지 않아, 내부에 다이아몬드 라이크 카본이 없는 치밀한 가소막이 얻어진다 (도 1의 (d)). 이 결과, 소성 후, 내부에 보이드가 없는 치밀한 결정막이 얻어진다 (도 1의 (e)).

[0053] 이에 비해, 종래에는 도 2의 (a) ~ (d) 에 나타내는 바와 같이, 실온으로부터 1 단째의 가소 온도까지 천천히 승온시켜도, 1-옥탄올과 같은 모관력에 의해 겔막 표면까지 상승하여 증발되는 용매가 존재하지 않기 때문에 (도 2의 (a)), 가소막의 내부에 간극이 형성되지 않고, 또 겔막 또는 가소막의 표면 근방의 프로필렌글리콜이 증발되어도, 입자의 재배열에 의해 가스의 출구가 없어진다 (도 2의 (b) 및 (c)). 이 때문에 1 단째의 가소 온도로부터 2 단째의 가소 온도까지 비교적 빠르게 승온시키면, 내부의 프로필렌글리콜이 탄화되어, 가소막 내에 다이아몬드 라이크 카본이 생성되어 버린다 (도 2의 (d)). 이 다이아몬드 라이크 카본은 소성 후, 결정막 내에 보이드 (도 2의 (e)) 가 발생되는 원인이 된다.

[0054] 여기서, 1 단째의 가소 온도를 250 ~ 300 ℃ 의 범위로 한정한 것은, 하한치 미만에서는 전구 물질의 열분해가 불충분하여 크랙이 발생되기 쉽고, 상한치를 초과하면 기판 부근의 전구 물질이 완전하게 분해되기 전에 기판 상부의 전구 물질이 분해되어 버려, 유기물이 막의 기판 근방에 잔류하기 때문에 보이드가 발생되기 쉽기 때문이다. 또 1 단째의 가소 시간을 3 ~ 10 분간의 범위로 한정한 것은, 하한치 미만에서는 전구 물질의 분해가 충분히 진행되지 않고, 상한치를 초과하면 프로세스 시간이 길어져 생산성이 저하되어 버리기 때문이다. 또 2 단째의 가소 온도를 400 ~ 450 ℃ 의 범위로 한정한 것은, 하한치 미만에서는 전구 물질 중에 남은 잔류 유기물을 완전하게 제거할 수 없기 때문에 막의 치밀화가 충분히 진행되지 않고, 상한치를 초과하면 결정화가 진행되어 배향성의 제어가 어려워지기 때문이다. 또한 2 단째의 가소 시간을 3 ~ 10 분간의 범위로 한정한 것은, 하한치 미만에서는 충분히 잔류 유기물을 제거할 수 없기 때문에 결정화 시에 강한 응력이 발생하여 막의 박리나 크랙이 발생되기 쉬워지고, 상한치를 초과하면 프로세스 시간이 길어져 생산성이 저하되어 버리기 때문이다.

[0055] 또한, 이 형성 방법에서 사용하는 조성물은 상기 서술한 바와 같이, 폴리비닐피롤리돈 등의 첨가량이 적고, 또 유기물이 제거되기 쉬운 겔을 형성하고 있기 때문에 비교적 두꺼운 도막을 가소하는 경우에도 1 단 가소로 실시할 수 있고, 그럼으로써 생산 효율을 향상시킬 수 있다. 가소를 1 단 가소에 의해 실시할 때의 온도는 400 ~ 500 ℃, 그 온도에서의 유지 시간은 1 ~ 5 분간으로 하는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 조성물은 폴리비닐피롤리돈 등의 첨가량이 적음에도 불구하고 크랙의 억제 효과가 높다. 그 때문에, 비교적 두꺼운 도막을 가소하는 경우에도 승온 속도를 그다지 저하시킬 필요가 없어 생산 효율이 높다. 실온 ~ 200 ℃ 로부터 가소 온도까지의 승온 속도는 10 ~ 100 ℃ / 초로 하는 것이 바람직하다.

[0056] 또, 조성물의 도포부터 가소까지의 공정은 원하는 막두께가 되도록, 가소까지의 공정을 복수회 반복하고, 마지막에 일괄적으로 소성을 행할 수도 있지만, 이 형성 방법에서는 원료 용액에, 상기 서술한 본 실시형태의 조성물 등을 사용한다. 그 때문에, 1 회의 도포로 수백 nm 정도의 두꺼운 막을 형성할 수 있으므로, 상기 반복하여 실시하는 공정수를 줄일 수 있다.

[0057] 소성은 가소 후의 도막을 결정화 온도 이상의 온도에서 소성하여 결정화시키기 위한 공정이며, 그럼으로써 강유전체 박막이 얻어진다. 이 결정화 공정의 소성 분위기는 O_2, N_2, Ar, N_2O 또는 H_2 등 혹은 이들의 혼합 가스 등이 바람직하다. 소성은 600 ~ 700 ℃ 에서 1 ~ 5 분간 정도 행해진다. 소성은 급속 가열 처리 (RTA) 로 행해도 된다. 급속 가열 처리 (RTA) 로 소성하는 경우, 그 승온 속도를 2.5 ~ 100 ℃ / 초로 하는 것이 바람직하다.

[0058] 이상의 공정에 의해, PZT계 강유전체 박막이 얻어진다. 이 강유전체 박막은 성막 시의 공정수가 적고, 비교적 간편하게 얻어진 두꺼운 막임에도 불구하고 크랙이 매우 적고 치밀한 막 구조를 갖기 때문에 전기 특성이 매우 우수하다.

[0059] 이 때문에, 본 실시형태의 방법에 의해 얻어진 PZT계 강유전체 박막은 박막 콘덴서, 캐패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액츄에이터, 공진자, 초음파 모터, 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품에 있어서의 구성 재료 (전극) 로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0060] 실시예

[0061] 다음으로 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 상세하게 설명한다.

[0062] <실시예 1>

[0063] 먼저, 금속 원자비가 115/52/48(Pb/Zr/Ti) 이 되도록, PZT 전구체로서 아세트산납 3 수화물 (Pb 원), 티탄테트라이소프로폭시드 (Ti 원), 지르코늄테트라부톡시드 (Zr 원) 를 각각 칭량하고, 이들을 반응 용기 내의 프로필렌글리콜 (디올), 아세틸아세톤 및 초순수 (물) 의 혼합액에 첨가하여 반응시킴으로써 합성액을 조제하였다. 여기서, 초순수 (물) 는 PZT 전구체 1 몰에 대하여 2 몰이 되도록 첨가하였다. 이 합성액을 질소 분위기 중, 150 ℃ 의 온도에서 1시간 환류한 후, 상기 합성액 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도가, 산화물 농도로 35% 가 되도록 감압 증류를 실시하여 불필요한 용매를 제거하였다. 여기서, 합성액 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도에 있어서의 산화물 농도란, 합성액에 함유되는 모든 금속 원소가 목적하는 산화물로 되었다고 가정하여 산출한 합성액 100 질량% 에서 차지하는 금속 산화물의 농도를 말한다.

[0064] 이어서, 합성액을 실온에서 방랭함으로써 25℃ 까지 냉각시킨 후, 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코

올) 과 에탄올 (용매) 과 N-메틸포름아미드 (극성 용매) 를 첨가함으로써, 졸겔액 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도가 산화물 농도로 25 질량% 인 졸겔액을 얻었다. 여기서, 졸겔액 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도에 있어서의 산화물 농도란, 졸겔액에 함유되는 모든 금속 원소가 목적하는 산화물로 되었다고 가정하여 산출한 졸겔액 100 질량% 에서 차지하는 금속 산화물의 농도를 말한다.

[0065] 다음으로, 상기 졸겔액에, 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.025 몰이 되도록 첨가하고, 실온 (25℃) 에서 24 시간 교반함으로써, PZT계 강유전체 박막 형성용 조성물을 얻었다. 이 조성물은 시판중인 구멍 직경 0.05 μm 의 맴브레인 필터를 사용하고, 시린지로 압송하여 여과함으로써 입경 0.5μm 이상인 파티클 개수가 각각 용액 1 밀리리터 당 3 개였다. 또, 상기 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도는 산화물 농도로 25 질량% 였다. 또, 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 은 상기 조성물 100 질량% 에 대해 0.6 질량% 함유되어 있었다. 또한, 프로필렌글리콜 (디올) 은 상기 조성물 100 질량% 에 대해 36 질량% 함유되어 있었다.

[0066] 얻어진 조성물을, 스핀 코터 상에 세팅한 $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ 기판의 Pt (하부 전극) 상에 적하하고, 1800 rpm 의 회전 속도로 1 분간 스핀 코트를 실시함으로써, 상기 기판 상에 도막 (겔막) 을 형성하였다.

[0067] 또한, 상기 기판 상에 형성된 도막에 대해, 도 3 에 나타내는 온도 프로파일에 의해 2 단 가소 및 소성을 실시함으로써, PZT계 강유전체 박막을 형성하였다. 구체적으로는 먼저, 2 단 가소 및 소성을 실시하기 전에, 도막이 형성된 상기 기판을 핫 플레이트를 이용하여 대기 분위기 중, 75 ℃ 의 온도로 1분간 유지시킴으로서 저비점 용매나 흡착된 수분자를 제거하였다.

[0068] 이어서, 핫 플레이트를 이용하여 300 ℃ 로 5 분간 유지시킴으로써, 1 단째의 가소를 실시하여 겔막을 가열 분해시켰다. 다음으로, 450 ℃ 의 핫 플레이트 상에 5 분간 유지시킴으로써, 막 중의 미소 잔류 유기물을 완전하게 제거하였다. 동일한 조작을 한 번 더 반복함으로써, 400 nm 의 가소막 (PZT 아모르퍼스막) 을 얻었다. 또한, 산소 분위기 중에서 도 3 에 나타내는 바와 같이 승온 속도 10 ℃/초로 실온으로부터 700 ℃ 까지 승온시키고, 700 ℃ 로 1 분간 유지시킴으로써 소성을 실시하였다. 이로써, 상기 기판의 하부 전극 상에, PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0069] <실시예 2>

[0070] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 6.3 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0071] <실시예 3>

[0072] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 10 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0073] <실시예 4>

[0074] 실시예 2 의 프로필렌글리콜 (디올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 16 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0075] <실시예 5>

[0076] 실시예 2 의 프로필렌글리콜 (디올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 56 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0077] <실시예 6>

[0078] 실시예 2 의 초순수 (물) 를 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.5 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0079] <실시예 7>

[0080] 실시예 2 의 초순수 (물) 를 PZT 전구체 1 몰에 대하여 3 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0081] <실시예 8>

[0082] 실시예 2 의 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.01 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는

실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0083] <실시예 9>

[0084] 실시예 2 의 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.25 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0085] <실시예 10>

[0086] 금속 원자비가 115/3/52/48 (Pb/La/Zr/Ti) 이 되도록, PZT 전구체로서 아세트산납 3 수화물 (Pb 원), 아세트산란탄 1.5 수화물 (La 원), 티탄테트라이소프로폭시드 (Ti 원), 지르코늄테트라부톡시드 (Zr 원) 를 각각 칭량한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다. 또한, 이 PZT계 강유전체 박막에는 금속 도펀트로서 La 가 도핑되었다.

[0087] <실시예 11>

[0088] 금속 원자비가 115/1/52/48 (Pb/Mn/Zr/Ti) 이 되도록, PZT 전구체로서 아세트산납 3 수화물 (Pb 원), 2-에틸헥산산망간 (Mn 원), 티탄테트라이소프로폭시드 (Ti 원), 지르코늄테트라부톡시드 (Zr 원) 를 각각 칭량한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다. 또한, 이 PZT계 강유전체 박막에는 금속 도펀트로서 Mn 이 도핑되었다.

[0089] <실시예 12>

[0090] 금속 원자비가 115/0.2/52/48(Pb/Nb/Zr/Ti) 이 되도록, PZT 전구체로서 아세트산납 3 수화물 (Pb 원), 니오브펜타에톡시드 (Nb 원), 티탄테트라이소프로폭시드 (Ti 원), 지르코늄테트라부톡시드 (Zr 원) 를 각각 칭량한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다. 또한, 이 PZT계 강유전체 박막에는 금속 도펀트로서 Nb 가 도핑되었다.

[0091] <실시예 13>

[0092] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-헵탄올 (탄소 사슬 7의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0093] <실시예 14>

[0094] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-도데칸올 (탄소 사슬 12 의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0095] <실시예 15>

[0096] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-데칸올 (탄소 사슬 10 의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0097] <실시예 16>

[0098] 실시예 10 의 강유전체 박막의 두께를 460 nm 가 아닌 380 nm 로 한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0099] <실시예 17>

[0100] 실시예 10 의 강유전체 박막의 두께를 460 nm 가 아닌 400 nm 로 한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0101] <실시예 18>

[0102] 실시예 10 의 강유전체 박막의 두께를 460 nm 가 아닌 420 nm 로 한 것 이외에는 실시예 10 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0103] <실시예 19>

[0104] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-헥산올 (탄소 사슬 6 의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0105] <실시예 20>

[0106] 실시예 2 의 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도를 산화물 농도로 17 질량% 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0107] <실시예 21>

[0108] 실시예 2 의 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도를 산화물 농도로 35 질량% 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0109] <비교예 1>

[0110] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0111] <비교예 2>

[0112] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 0.3 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0113] <비교예 3>

[0114] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 12 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0115] <비교예 4>

[0116] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-펜탄올 (탄소 사슬 5의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0117] <비교예 5>

[0118] 실시예 2 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 대신에 1-트리데칸올 (탄소 사슬 13 의 직쇄상 모노알코올) 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0119] <비교예 6>

[0120] 실시예 2 의 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도를 산화물 농도로 16 질량% 로 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0121] <비교예 7>

[0122] 실시예 2 의 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 PZT 전구체의 농도를 산화물 농도로 36 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0123] <비교예 8>

[0124] 실시예 2 의 프로필렌글리콜 (디올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 15 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0125] <비교예 9>

[0126] 실시예 2 의 프로필렌글리콜 (디올) 을 조성물 100 질량% 에 대해 57 질량% 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0127] <비교예 10>

[0128] 실시예 2 의 초순수 (물) 를 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.4 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0129] <비교예 11>

[0130] 실시예 2 의 초순수 (물) 를 PZT 전구체 1 몰에 대하여 3.1 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0131] <비교예 12>

[0132] 실시예 2 의 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강

유전체 박막을 형성하였다.

[0133] <비교예 13>

[0134] 실시예 2 의 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.26 몰이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0135] <비교 시험 1 및 평가>

[0136] 실시예 1 ~ 21 및 비교예 1 ~ 13 에서 형성한 PZT계 강유전체 박막에 대해, 막두께, 크랙의 유무, 리크 전류 밀도 및 굴절률을 각각 측정하였다. 구체적으로는 막두께는 강유전체 박막의 단면의 두께 (총 두께) 를 분광 엘립소메트리 (J.A.Woollam 사 제, 모델 : M-2000 D1) 에 의해 측정하였다. 또, 크랙의 유무는 상기 막두께 측정에 사용한 주사형 전자현미경에 의해 막 표면 및 막 단면의 조직을 SEM 화상에 의해 관찰하고, 이 SEM 화상으로부터 크랙의 유무를 관찰하였다. 그리고, 크랙이 관찰되지 않는 상태일 때를 「크랙 없음」으로 하고, 크랙이 관찰되는 상태일 때를 「크랙 있음」으로 하였다. 또 리크 전류 밀도는 막 상에 스퍼터법에 의해 세로×가로가 100㎛×100㎛ 이며 두께가 200 nm 인 Pt 상부 전극을 형성하고, RTA 를 이용하여 산소 분위기 하에서 1분간 데미지 리커버리 어닐을 실시한 후에, 강유전체 테스터 (aix ACCT 사 제의 TF-Analayzer 2000) 를 이용하여 측정하였다. 또한, 굴절률은 분광 엘립소미터를 이용하여 측정하고, 굴절률을 산출하였다. 이들의 결과를 표 1 및 표 2 에 나타낸다.

표 1

	직쇄상 모노알코올		PZT 전구체의 농도 (질량%)	금속 도펀트의 유무 및 종류	디올 (질량%)	초순수 (몰)	PVP (몰)	막두께 (nm)	크랙 유무	리크 전류 밀도 (A/cm²)	굴절률
	탄소 사슬	함유 비율 (질량%)									
실시예1	8	0.6	25	없음	36	2	0.025	490	없음	1.2×10^{-6}	2.51
실시예2	8	6.3	25	없음	36	2	0.025	460	없음	1.0×10^{-6}	2.52
실시예3	8	10	25	없음	36	2	0.025	360	없음	1.2×10^{-6}	2.52
실시예4	8	6.3	25	없음	16	2	0.025	400	없음	2.0×10^{-6}	2.51
실시예5	8	6.3	25	없음	56	2	0.025	470	없음	3.2×10^{-6}	2.51
실시예6	8	6.3	25	없음	36	0.5	0.025	460	없음	1.4×10^{-6}	2.49
실시예7	8	6.3	25	없음	36	3	0.025	460	없음	1.7×10^{-6}	2.47
실시예8	8	6.3	25	없음	36	2	0.01	420	없음	1.2×10^{-6}	2.52
실시예9	8	6.3	25	없음	36	2	0.25	500	없음	3.9×10^{-6}	2.52
실시예10	8	6.3	25	La	36	2	0.025	460	없음	1.2×10^{-7}	2.55
실시예11	8	6.3	25	Mn	36	2	0.025	460	없음	2.3×10^{-7}	2.46
실시예12	8	6.3	25	Nb	36	2	0.025	460	없음	8.9×10^{-8}	2.59
실시예13	7	6.3	25	없음	36	2	0.025	460	없음	1.9×10^{-6}	2.49
실시예14	12	6.3	25	없음	36	2	0.025	500	없음	2.5×10^{-6}	2.45
실시예15	10	6.3	25	없음	36	2	0.025	460	없음	1.2×10^{-6}	2.50
실시예16	8	6.3	25	없음	36	2	0.025	380	없음	2.3×10^{-6}	2.49
실시예17	8	6.3	25	없음	36	2	0.025	400	없음	1.9×10^{-6}	2.50
실시예18	8	6.3	25	없음	36	2	0.025	420	없음	2.9×10^{-6}	2.51
실시예19	6	6.3	25	없음	36	2	0.025	400	없음	2.0×10^{-6}	2.51
실시예20	8	6.3	17	없음	36	2	0.025	360	없음	1.6×10^{-6}	2.52
실시예21	8	6.3	35	없음	36	2	0.025	560	없음	2.7×10^{-6}	2.45

[0137]

표 2

[0138]

	직쇄상 모노알코올		PZT 전구체의 농도 (질량%)	금속 도펀트의 유무 및 종류	디올 (질량%)	초순수 (몰)	PVP (몰)	막두께 (nm)	크랙 유무	리크 전류 밀도 (A/cm^2)	굴절률
	탄소 사슬	함유 비율 (질량%)									
비교예1	8	0	25	없음	36	2	0.025	540	있음	4.3×10^{-2}	2.35
비교예2	8	0.3	25	없음	36	2	0.025	500	없음	1.2×10^{-6}	2.41
비교예3	8	12	25	없음	36	2	0.025	280	없음	4.2×10^{-5}	2.42
비교예4	5	6.3	25	없음	36	2	0.025	500	있음	4.9×10^{-2}	2.38
비교예5	13	6.3	25	없음	36	2	0.025	240	없음	4.9×10^{-4}	2.43
비교예6	8	6.3	16	없음	36	2	0.025	290	없음	1.7×10^{-6}	2.50
비교예7	8	6.3	36	없음	36	2	0.025	600	있음	2.9×10^{-3}	2.38
비교예8	8	6.3	25	없음	15	2	0.025	410	있음	4.5×10^{-3}	2.48
비교예9	8	6.3	25	없음	57	2	0.025	600	없음	9.4×10^{-5}	2.43
비교예10	8	6.3	25	없음	36	0.4	0.025	500	없음	9.9×10^{-5}	2.40
비교예11	8	6.3	25	없음	36	3.1	0.025	450	있음	3.9×10^{-2}	2.50
비교예12	8	6.3	25	없음	36	2	0	400	있음	5.2×10^{-3}	2.51
비교예13	8	6.3	25	없음	36	2	0.26	500	없음	7.2×10^{-4}	2.43

[0139] 표 1 및 표 2 를 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1, 4, 7, 8, 11, 12 에서는 막에 크랙이 발생한 것에 비해, 비교예 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13 및 실시예 1 ~ 21 에서는 막에 크랙이 발생하지 않고, 또 비교예 1 ~ 2 에서는 막의 굴절률이 2.35 ~ 2.41 로 낮은 것에 비해, 실시예 1 ~ 21 에서는 막의 굴절률이 2.45 ~ 2.52 로 높아졌다. 이는 직쇄상 모노알코올을 조성물 100 질량% 에 대해 0.6 ~ 10 질량% 첨가한 실시예 1 ~ 21 에서는 막 중으로부터 효과적으로 유기물이 제거되어 1 층 당 막두께를 충분히 두껍게 하여도, 1 회의 소성으로 결정화할 수 있어 크랙이 발생되지 않고 또한 치밀한 막을 형성할 수 있었기 때문인 것으로 생각된다. 또, 실시예 1 ~ 21 의 막의 리크 전류 밀도는 비교예 1, 3 ~ 5 및 7 ~ 13 의 막의 리크 전류 밀도보다 1 자리수 정도 혹은 2 자리수 이상 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 6 에 있어서, 막에 크랙이 발생하지 않고, 막의 굴절률이 높고, 또한 막의 리크 전류 밀도가 작아진 이유는 막두께가 290 nm 로 작았기 때문이며, 비교예 6 의 막두께가 작아진 이유는 PZT 전구체의 농도가 너무 낮아 충분한 막두께가 얻어지지 않았기 때문이다.

[0140] <실시예 22>

[0141] 실시예 1 의 1-옥탄올 (탄소 사슬 8 의 직쇄상 모노알코올) 의 조성물 100 질량% 에 대한 첨가량을 6.3 질량% 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 PZT계 강유전체 박막을 형성하였다.

[0142] <비교 시험 2 및 평가>

[0143] 실시예 1, 실시예 22 및 비교예 1 에서 형성한 PZT계 강유전체 박막의 단면을 SEM 으로 관찰하여 보이드의 유무를 관찰하였다. 그 결과를 도 4 ~ 도 6 에 나타낸다.

[0144] 도 4 ~ 도 6 을 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1 의 PZT계 강유전체 박막에는 비교적 많은 보이드가 관찰된 것에 비해 (도 6), 실시예 1 의 PZT계 강유전체 박막에는 보이드가 거의 관찰되지 않고, 또 실시예 22 의 PZT계 강유전체 박막에는 보이드가 전혀 관찰되지 않았다. 이로부터, 실시예 1 및 22 의 PZT계 강유전체 박막은 매우 치밀한 막 구조를 갖는 박막으로 형성된 것을 알 수 있다.

[0145] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환, 및 그밖의 변경이 가능하다. 본 발명은 전술한 설명에 의해 한정되지 않고, 첨부한 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.

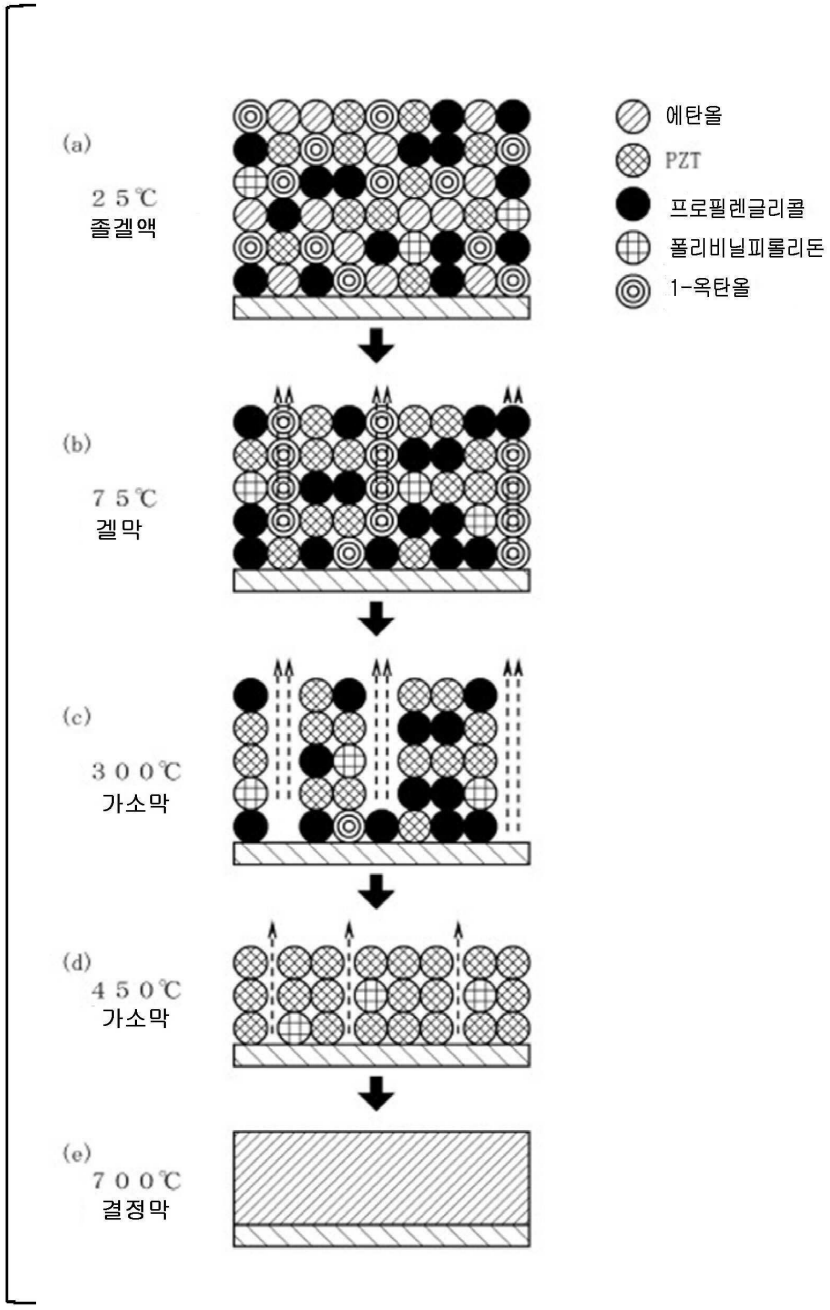
산업상 이용가능성

[0146] 본 발명은 박막 콘덴서, 캐패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액츄에이터, 공진자, 초음파 모터, 또는

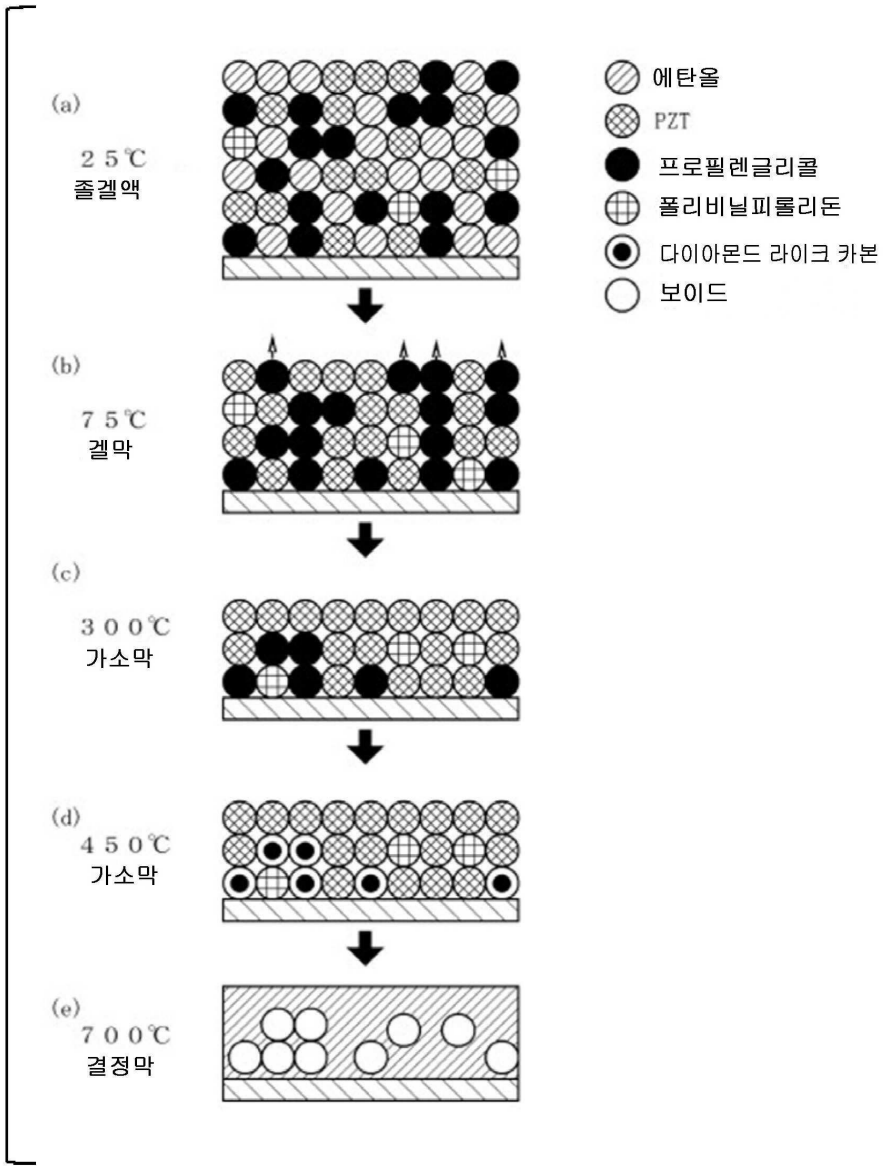
LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품에 있어서의 구성 재료 (전극) 의 제조에 이용할 수 있다.

도면

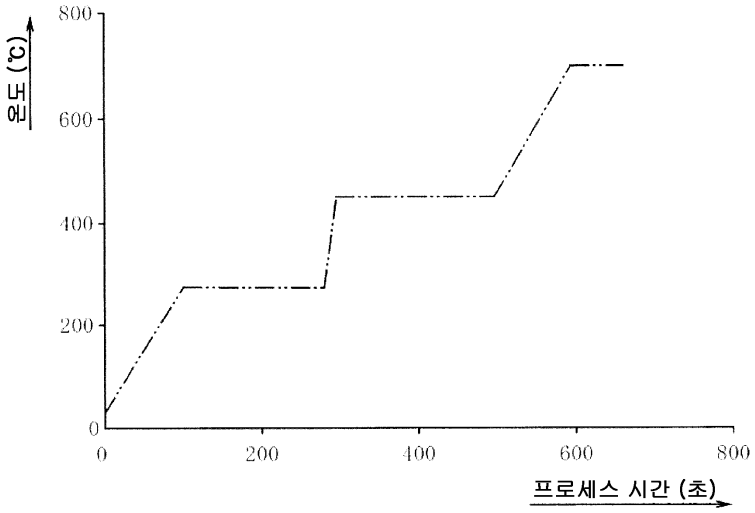
도면1



도면2

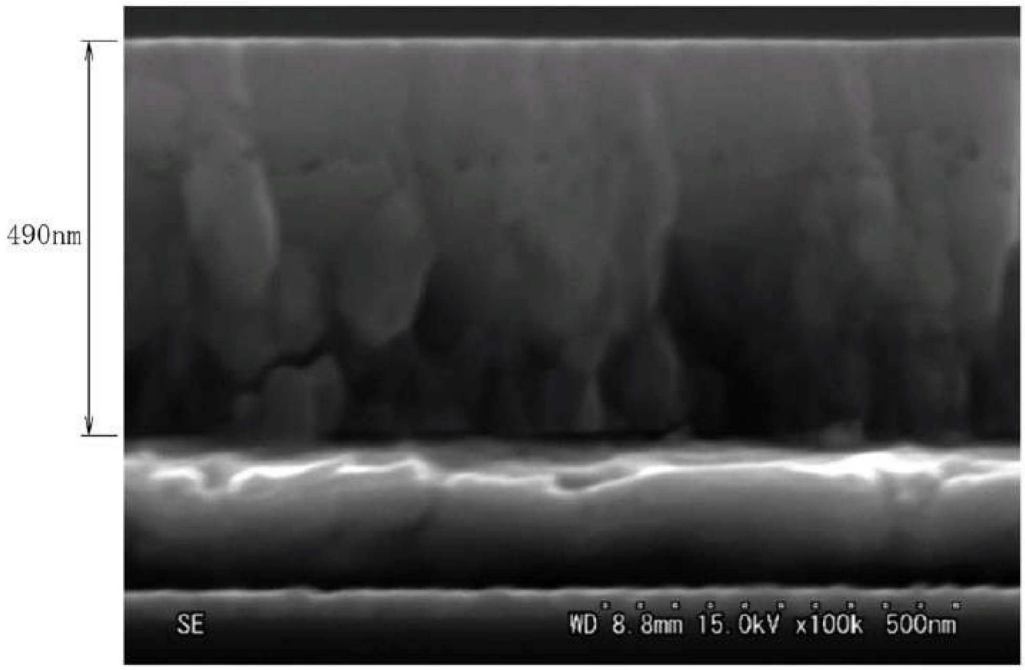

(a)
25℃
졸겔액
(b)
75℃
겔막
(c)
300℃
가소막
(d)
450℃
가소막
(e)
700℃
결정막
에탄올
PZT
프로필렌글리콜
폴리비닐피롤리돈
다이아몬드 라이크 카본
보이드

도면3


800
600
400
200
0
온도 (℃)
0
200
400
600
800
프로세스 시간 (초)

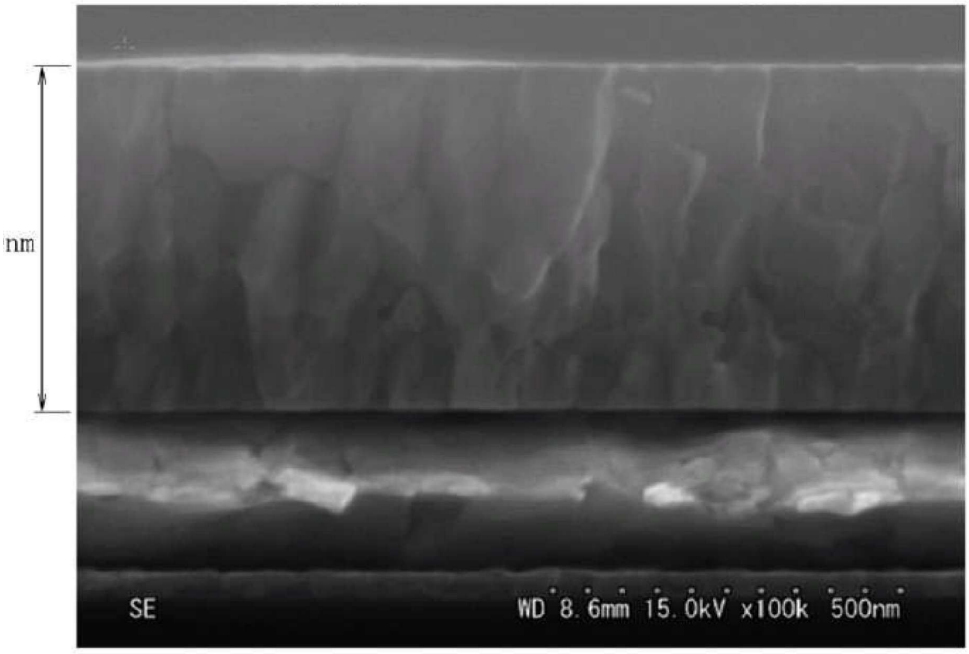
도면4

실시예 1 : 1-옥탄올 0.6 질량%



도면5

실시예 22 : 1-옥탄올 6.3 질량%



도면6

비교예 1 : 1-옥탄올 0 질량%

