



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0118724
(43) 공개일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 4/10 (2006.01) *H01L 27/105* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0017967
(22) 출원일자 2014년02월17일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2013-073150 2013년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 마테리얼 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 지요다구 오테마치 1쵸메 3방 2고
(72) 발명자
도이 도시히로
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리얼 가부시키가이샤 츠오겐큐쇼 나이
사쿠라이 히데아키
일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리얼 가부시키가이샤 츠오겐큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

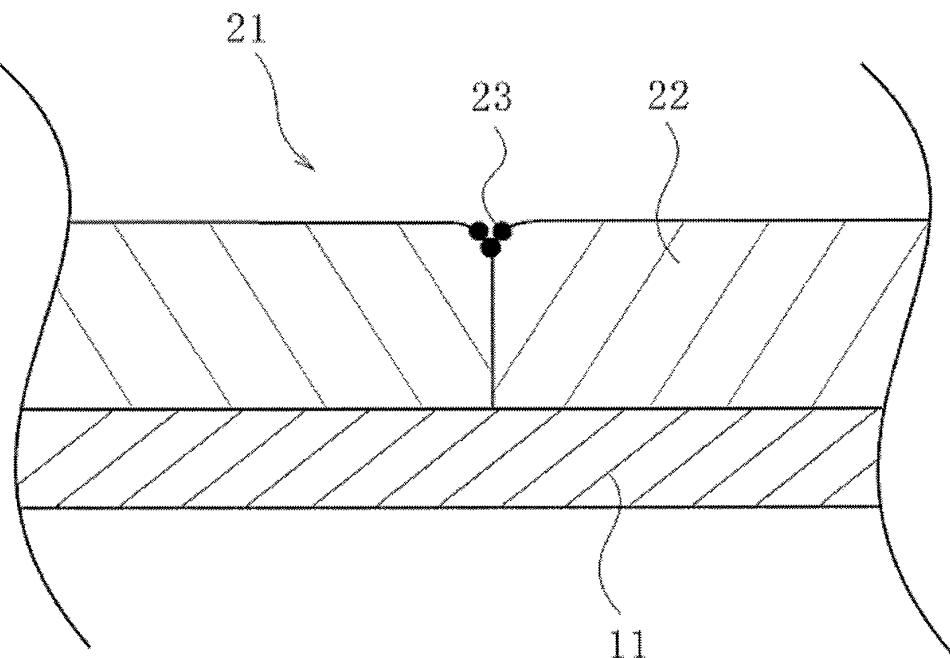
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 PZT 계 강유전체 박막 및 그 형성 방법

(57) 요 약

하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써 형성된 PZT 계 강유전체 박막에 있어서, 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이 500 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 입자로 박막이 구성되고, 박막 표면에 있어서의 입자의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자는 이질의 미립자가 석출되어 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

소야마 노부유키

일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 쥬오겔큐쇼 나이

노구치 다카시

일본 이바라키켄 나카시 무코야마 1002반치 14 미
쓰비시 마테리알 가부시키가이샤 쥬오겔큐쇼 나이

특허청구의 범위

청구항 1

하부 전극을 갖는 기판의 상기 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써 형성된 PZT 계 강유전체 박막에 있어서,

상기 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이 500 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 입자로 상기 박막이 구성되고,

상기 박막 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자와는 이질의 미립자가 석출되어 있는 것을 특징으로 하는 PZT 계 강유전체 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

도포 1 회당 상기 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위에 있는, PZT 계 강유전체 박막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 박막의 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는, PZT 계 강유전체 박막.

청구항 4

하부 전극을 갖는 기판의 상기 하부 전극 상에 PZT 전구체를 함유하는 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막을 형성하는 방법에 있어서,

상기 조성물이 상기 조성물 중에 함유되는 Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 105 ~ 115 mol 의 Pb 를 함유하고,

상기 조성물이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.15 ~ 0.50 몰의 고분자 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 조성물의 1 회당 도포량을, 도포 1 회당 상기 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 설정하는, PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포함으로써, 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 강유전체 박막을 얻는, PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 PZT 계 강유전체 박막 또는 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 형성된 PZT 계 강유전체 박막을 갖는 박막 콘덴서, 커패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액추에이터, 공진자, 초음파 모터, 전기 스위치, 광학 스위치 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은, 박막 커패시터의 유전체층 등에 사용되는 PZT 계 강유전체 박막 및 그 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 전기 특성 및 수명 특성이 우수한 PZT 계 강유전체 박막으로서, 나아가 양산성에도 우수한 PZT 계 강유전체 박막 및 그 형성 방법에 관한 것이다.

[0002]

본원은 2013년 3월 29일에 출원된 일본 특허 출원 제2013-73150호에 대하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경기술

[0003]

강유전체 박막을 졸겔법으로 형성할 때, 일반적으로 졸겔법에서는 가소 (假燒) 나 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, 종래 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 복수 회 반복하는 등의 방법이 채용되고 있었다. 그러나, 이 방법은 생산 효율을 저하시키고, 제조 비용을 향상시킨다. 이 때문에, 재료면에서의 개량, 즉 크랙을 발생시키지 않고서, 1 회의 도포로 형성되는 막두께를 보다 두껍게 할 수 있는 원료 용액의 연구나 개발이 왕성하게 이루어지고 있다.

[0005]

또한, 졸겔법에 의해 강유전체 박막을 형성하는 경우의 과제의 하나로, 박막의 장수명화를 들 수 있다. 예를 들어, T. Noguchi, et.al. Key. Eng. Mater. In press (2013) "Influence of Film Texture on Reliability of Sol-gel Derived PZT Thin-film Capacitors"에는, 특이적인 유기 도편트를 첨가한 졸겔액을 적층함으로써 결정립을 성장시킨 PZT 강유전체 박막을 제작할 수 있고, 얻어진 박막은 종래의 작은 입자로 형성된 박막과 비교하여 긴 수명을 나타내는 것이 보고되어 있다. 그리고, 일본 공개특허공보 2012-9800호 (청구항 1, 단락 [0012])에는, 강유전체 박막의 막 조직에 착안하여, 박막의 미세 조직을 제어한 구조를 취함으로써 수명 신뢰성을 향상시킨 강유전체 박막이 개시되어 있다. 이 일본 공개특허공보 2012-9800호에 개시된 강유전체 박막은, PZT 계의 복합 금속 산화물 A에, Bi나 Si 등의 금속 산화물 B를 소정의 몰비로 혼합한 혼합 복합 금속 산화물의 형태를 취하고 있으며, 2 ~ 23 층의 소성층을 적층하여 구성되고, 소성층의 두께 (t) 가 45 ~ 500 nm이고, 소성층 중에 존재하는 결정립의 정방향 (定方向) 최대경의 평균 (x) 이 200 ~ 5000 nm이며, 모든 소성층에 있어서 $1.5t < x < 23t$ 의 관계를 만족하도록 구성된다. 이 일본 공개특허공보 2012-9800호에 개시된 강유전체 박막에서는, 각 소성층 중에 존재하는 결정립의 입경을 종래의 CSD 법에 의해 제조하는 박막에 존재하는 결정립의 입경보다 크게 하고, 또한 복수의 소성층을 적층하여 막 내에 계면을 도입함으로써, 결과적으로 박막 커패시터 등에 있어서의 수명 신뢰성이 향상하는 것으로 되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

한편, 상기 일본 공개특허공보 2012-9800호에 개시된 강유전체 박막에서는 막 내에 수명 신뢰성을 향상시키는 계면을 도입하기 때문에, 소성층을 반드시 복수의 소성층으로 하지 않으면 안되어, 제조 공정이 매우 번잡하였다. 또한, 상기 "Influence of Film Texture on Reliability of Sol-gel Derived PZT Thin-film Capacitors" 등에 있어서 소정 막두께의 강유전체 박막을 얻기 위해서는, 성막 후의 크랙 발생을 방지하기 위해 1 회당 도포량을 적게 하지 않으면 안되어, 복수 회의 도포 공정 등이 필요하게 되는 점에서, 특히 양산성 등의 면에서 한층 더 개량이 요구되고 있었다.

[0007]

본 발명의 목적은, 크랙의 발생이 적고, 치밀한 막 구조를 갖는 전기 특성 및 수명 특성이 우수한 PZT 계 강유전체 박막으로서, 나아가 1 회당 도포량을 많게 하여도 크랙의 발생이 적은 양산성에도 우수한 PZT 계 강유전체 박막 및 그 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 제 1 관점은, 하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써 형성된 PZT 계 강유전체 박막에 있어서, 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이 500 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 입자로 박막이 구성되고, 박막 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자와는 이질의 미립자가 석출되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 본 발명의 제 2 관점은, 제 1 관점에 기초한 발명으로서, 또한 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명의 제 3 관점은, 제 1 또는 제 2 관점에 기초한 발명으로서, 또한 박막의 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명의 제 4 관점은, 하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 전구체를 함유하는 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막을 형성하는 방법에 있어서, 상기 조성물이 그 조성물 중에 함유되는 Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 105 ~ 115 mol 의 Pb 를 함유하고, 상기 조성물이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.15 ~ 0.50 몰의 고분자 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 제 5 관점은, 제 4 관점에 기초한 발명으로서, 또한 조성물의 1 회당 도포량을, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 설정하는 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명의 제 6 관점은, 제 4 또는 제 5 관점에 기초한 발명으로서, 또한 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포함으로써, 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 강유전체 박막을 얻는 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 제 7 관점은, 제 1 내지 제 3 관점의 PZT 계 강유전체 박막 또는 제 4 내지 제 6 관점의 방법으로 형성된 PZT 계 강유전체 박막을 갖는 박막 콘텐서, 커패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘텐서, 적층 콘텐서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액추에이터, 공진자, 초음파 모터, 전기 스위치, 광학 스위치 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품이다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 제 1 관점의 PZT 계 강유전체 박막은, 하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써 형성된 PZT 계 강유전체 박막에 있어서, 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이 500 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 입자로 박막이 구성되고, 박막 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자와는 이질의 미립자가 석출되어 있다. 이전에 의해, 본 발명의 PZT 계 강유전체 박막은, 크랙의 발생이 매우 적고, 치밀한 막 구조를 갖기 때문에 전기 특성 및 수명 신뢰성이 우수하다. 또, 비유전율의 향상에 의해, 박막 커패시터로서 용량 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0016] 본 발명의 제 2 관점의 PZT 계 강유전체 박막은, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위에 있다. 이전에 의해, 박막 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자와는 이질의 미립자를 석출시킬 수 있다. 또한, 이와 같이 1 회의 도포로 수백 nm 이상의 막두께가 얻어지기 때문에 양산성도 우수하다.
- [0017] 본 발명의 제 3 관점의 PZT 계 강유전체 박막은, 박막의 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있다. 이 박막은, 종래의 콜젤플에 의해서 얻어진 PZT 계 강유전체 박막과 비교하여 도포 횟수 등의 제조 공정수가 적음에도 불구하고, 전기 특성 및 수명 신뢰성이 우수하고, 또한 비교적 두께가 있는 막이기 때문에, 매우 양산성이 우수하다.
- [0018] 본 발명의 제 4 관점의 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법에서는, 하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 전구체를 함유하는 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써, 상기 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막을 형성하는 방법에 있어서, 상기 조성물이 그 조성물 중에 함유되는 Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 105 ~ 115 mol 의 Pb 를 함유하고, 상기 조성물이 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.15 ~ 0.50 몰의 고분자 화합물을 함유한다. 이전에 의해, 크랙의 발생이 적고, 치밀한 막 구조를 갖는 전기 특성이 우수한 PZT 계 강유전체 박막으로서, 나아가 대폭적인 장수명화를 도모할 수 있는 PZT 계 강유전체 박막을 형성할 수 있다.

[0019] 본 발명의 제 5 관점의 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법에서는, 조성물의 1 회당 도포량을, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 설정한다. 이전에 의해, 박막 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자와는 이질의 미립자를 석출시킬 수 있다. 상기 PZT 계 강유전체 박막을 높은 생산 효율로 형성할 수 있다.

[0020] 본 발명의 제 6 관점의 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법에서는, 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포함으로써, 총두께가 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 강유전체 박막을 얻는다. 본 발명의 형성 방법에서는, 종래의 졸겔법에 의한 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법과 비교하여 적은 도포 횟수로, 전기 특성 및 수명 신뢰성이 우수하고, 또한 비교적 두께가 있는 막을 형성할 수 있기 때문에, 생산 효율을 대폭 높일 수 있다.

[0021] 본 발명의 제 7 관점의 박막 콘덴서 등은, 크랙의 발생이 매우 적고, 또한 치밀한 막 구조를 갖는 상기 본 발명의 PZT 계 강유전체 박막 또는 상기 본 발명 방법에 의해 형성된 PZT 계 강유전체 박막을 구비하기 때문에, 전기 특성이나 수명 신뢰성이 우수하고, 나아가 양산성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은, 본 발명 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막의 단면 모식도이다.

도 2 는, 실시예 1-1 에서 얻어진 PZT 계 강유전체 박막의 표면을 SEM (Scanning Electron Microscope, 주사형 전자 현미경) 으로 관찰했을 때의 사진이다.

도 3 은, 비교예 1-2 에서 얻어진 PZT 계 강유전체 박막의 표면을 SEM 으로 관찰했을 때의 사진이다.

도 4 는, 본 발명 실시형태의 박막 형성시 고온 프로세스에 있어서의 온도 프로파일의 일례를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 형태를 도면에 기초하여 설명한다.

[0024] 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 하부 전극 (11) 을 갖는 기판의 그 하부 전극 (11) 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여 가소한 후, 소성하여 결정화시킴으로써 형성된 PZT 계 강유전체 박막 (21) 의 개량이다. 그 특징이 되는 구성은, 박막 (21) 표면에 서 측정했을 때의 평균 입경이 500 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 PZT 계 입자 (22) 로 박막 (21) 이 구성되고, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 형성한다는 점에서, PZT 결정 입자가 결정 성장한다는 이유에 의해, 또한 후술하는 바와 같이 종래보다 납량을 적게 하고 있다는 이유에 의해, 박막 (21) 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자 (22) 와는 이질의 미립자 (23) 가 석출되어 있는 것에 있다.

[0025] 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 은, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 형성된다. 100 nm 미만에서는, PZT 결정 입자가 성장하지 않고, 박막 (21) 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 상기 PZT 계 입자 (22) 와는 이질의 미립자 (23) 가 석출되지 않는다. 또한, 400 nm 를 초과하면, 대량의 고분자 화합물을 필요로 하여 생산성이 떨어진다. 또한, 1 회의 도포로 형성되는 박막의 두께가 상한값을 초과하면 막이 다공성으로 됨으로써, 비유전율이 저하되고, 수명 특성도 저하되는 경향이 보인다. 한편, 하한값 미만에서는, 결정립이 잘아져 수명 신뢰성이 얻어지지 않는다. 또한, 생산성의 향상을 기대할 수 없기 때문에 바람직하지 못하다. 이와 같이, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 은, 크랙의 발생이 적고, 나아가 1 회의 도포로 형성되는 박막의 두께가 수백 nm 이기 때문에, 종래의 졸겔법에 의해 형성된 박막과 비교하여 생산 효율의 면 등에서 매우 우수하다. 이 중, 도포 1 회당 박막의 두께는 150 ~ 300 nm 의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서, 도포 1 회당 박막의 두께란, 소성 후에 형성된 PZT 계 강유전체 박막의 총두께를 조성물의 도포 횟수로 나눈 두께를 말한다.

[0026] 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 은, 박막 (21) 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이 상기 범위에 있는 PZT 계 입자 (22) 로 구성됨으로써, 수명 특성을 향상시키는 효과가 얻어진다. PZT 계 강유전체 박막 (21) 은, 티탄산지르콘산납 (PZT) 등의 Pb 함유의 페로브스카이트 구조를 갖는 복합 금속 산화물로 구성되고, 상기 PZT 계 입자 (22) 란, 입계에 의해 격리된 하나의 결정립을 말한다. 박막 (21) 을 구성하는 PZT 계 입자 (22) 의 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경을 상기 범위로 한정한 것은, 이 평균 입경이 하한값 미만에서는 수명 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않고, 한편, 상한값을 초과하면 하나의 커패시터에 함유

되는 입자수에 편차가 생겨, 소자의 특성의 편차가 커진다는 문제가 생기기 때문이다. 이 중, 상기 평균 입경은 1000 ~ 2000 nm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 입경 제어는 후술하는 조성물 중에 함유되는 고분자 화합물의 첨가량을 조정함으로써 사용할 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, PZT 계 입자의 박막 표면에서 측정했을 때의 평균 입경이란, 박막 표면의 SEM 화상에 의해 관찰된 50 개의 PZT 계 입자의 입경을 평균한 값을 말한다. 이 때의 각 입자의 입경이란, 구형의 입자에 대해서는 그 직경을 말하고, 그 이외의 형상의 입자에 대해서는, 입자 중의 최장변과 이 최장변에 직각이면서 또한 최대인 변과의 평균값, 혹은, 입자 중의 최장경과 이 최장경에 직교하는 선분 중 최장 선분과의 평균값을 말한다.

[0027] 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 에는, PZT 외에, PZT 에 La 원소를 첨가한 PLZT 가 함유되고, Pb, Zr, Ti 등의 금속이 원하는 금속 원자비로 함유된다. 구체적으로는, Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 Pb 가 105 ~ 115 mol 이다. 즉, 예를 들어 일반식 : $(Pb_xLa_y)(Zr_zTi_{1-z})O_3$ 으로 나타냈을 때의 x 의 값이 $1.05 \leq x \leq 1.15$ 의 범위를 취할 수 있다. 그리고, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 에서는, Pb 의 비율을 상기 범위로 한정함으로써, 성장한 PZT 계 입자 (22) 의 입계에 결정립인 이질의 미립자 (23) (파이로클로르상 (相)) 을 석출시키고 있다.

[0028] 즉, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 박막 (21) 표면에 있어서의 입계의 일부 또는 전부에 평균 입경이 20 nm 이하인 상기 PZT 계 입자 (22) 와는 이질의 미립자 (23) 가 석출된 구조를 갖는다. 이 이질의 미립자 (23) 가 수명 특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 생각되고, 이것에 의해, 박막 (21) 이 갖는 전기 특성의 대폭적인 장수명화가 달성된다. 파이로클로르상은 원래 박막 안 등에 형성된 경우, 유전체 박막의 전기적 특성을 저하시키는 사실이 알려져 있지만, 본 실시형태에서는 파이로클로르상, 즉 이질의 미립자 (23) 을 박막 (21) 의 상기 특정 부위에 석출시키고, 또한 그 입경을 제어함으로써 박막 (21) 의 수명 특성을 향상시키고 있다. 또, 이질의 미립자 (23) 는, 박막 표면에 있어서, 전체 결정립계 중에 적어도 약 30 개 이상 존재하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 상기 서술한 효과를 충분히 얻을 수 있다.

[0029] Pb 의 비율을 상기 범위로 한 것은, 상한값을 초과하면, 상기 이질의 미립자 (23) 가 입계에 석출되지 않아, 수명 특성의 향상 효과가 얻어지지 않기 때문이다. 한편, 하한값 미만에서는, 이질의 미립자 (23) 는 석출되지만, 비유전율이 낮아져, 커패시터로서의 기능 등을 저하시키기 때문이다. 이 중, Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 Pb 가 107 ~ 110 mol 함유되는 것이 바람직하다. 또, y 의 값은 $0 \leq y \leq 0.1$, z 의 값은 $0.1 < z < 0.9$ 의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 (21) 에는, PZT 외에, Mn 원소를 첨가한 PMnZT 나 Nb 원소를 첨가한 PNbZT 등도 함유된다. PZT 계 강유전체 박막 중의 이들 금속 원자비의 조정은, 박막 (21) 을 형성할 때에 사용되는 후술하는 조성물 중의 PZT 전구체의 배합비를 조정함으로써 실시할 수 있다.

[0030] 또한, 이질의 미립자 (23) 의 입경을 20 nm 이하로 한정한 것은, 입경이 20 nm 를 초과하면 리크 전류 밀도가 증대하는 문제가 생기기 때문이다. 이 중, 이질의 미립자 (23) 의 입경은 5 ~ 15 nm 의 범위인 것이 바람직하다. 이질의 미립자 (23) 의 성분은 주로 $Pb_2Ti_2O_7$ 인 파이로클로르상이고, 입경 제어는 상기 일반식에 있어서의 x 의 값을 변량 (變量) 함으로써 실시할 수 있다. 또한, 상기 특정 부위로의 석출은, 막 중의 유기 도편트량을 조정함으로써 실시할 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 이질의 미립자의 입경이란, 박막 표면의 SEM 화상에 의해 관찰된 50 개의 이질의 미립자의 입경을 평균한 값을 말한다. 이 때의 각 입자의 입경이란, 입자 중의 최장변과 이 최장변에 직각이면서 또한 최소인 변과의 평균값, 혹은, 입자 중의 최장경과 이 최장경에 직교하는 선분 중 최단 선분과의 평균값을 말한다.

[0031] 또한, 박막 (21) 의 총두께는 100 ~ 5000 nm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 총두께가 100 nm 미만에서는 생산성이 나쁜 막이 되고, 또한, 리크 전류 밀도가 높아지는 등의 특성면에서의 문제가 발생하는 경우가 있다. 한편, 상한값을 초과하면 크랙이 발생하기 쉬운 경향이 있다. 이 중, 총두께는 300 ~ 3000 nm 의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.

[0032] 계속해서, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막의 형성 방법에 관해서 설명한다. 먼저, 하부 전극을 갖는 기판의 그 하부 전극 상에 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물을 1 회 또는 2 회 이상 도포하여, 원하는 두께를 갖는 도막 (겔막) 을 형성한다. 이 때의 조성물의 1 회당 도포량은, 전술한 바와 같이, 도포 1 회당 박막의 두께가 100 ~ 400 nm 의 범위가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 도포법에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 스픬 코트, 딥 코트, LSMCD (Liquid Source Misted Chemical Deposition) 법 또는 스픬 스프레이법 등을 들 수 있다. 강유전체 박막을 형성하는 기판은, 그 용도 등에 따라서도 달라지지만, 예를 들어 박막

커패시터 등의 유전체층을 형성하는 경우, 하부 전극이 형성된 실리콘 기판이나 사파이어 기판 등의 내열성 기판이 사용된다. 기판 상에 형성하는 하부 전극으로는, Pt 나 Ir, Ru 등의 도전성을 갖고, 강유전체 박막과 반응하지 않는 재료가 사용된다. 또한, 기판 상에 밀착층이나 절연체막 등을 개재하여 하부 전극을 형성한 기판 등을 사용할 수도 있다. 구체적으로는, Pt/Ti/SiO₂/Si, Pt/TiO₂/SiO₂/Si, Pt/IrO/Ir/SiO₂/Si, Pt/TiN/SiO₂/Si, Pt/Ta/SiO₂/Si, Pt/Ir/SiO₂/Si 의 적층 구조 (하부 전극/밀착층/절연체막/기판) 를 갖는 기판 등을 들 수 있다. 또한, 압전 소자나 초전형 적외선 검출 소자 등에서는, 실리콘 기판, SiO₂/Si 기판, 사파이어 기판 등의 내열성 기판을 사용할 수 있다.

[0033] PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물은, PZT 계 강유전체 박막을 형성하기 위한 원료 용액으로, 형성 후의 강유전체 박막에 있어서 상기 서술한 복합 금속 산화물 등을 구성하기 위한 원료 (PZT 전구체) 를 원하는 비율로 적당한 용매에 용해하여, 도포에 적합한 농도로 조정한 유기 금속 화합물을 용액으로 이루어진다.

[0034] PZT 전구체는, Pb, La, Zr 또는 Ti 등의 각 금속 원소에, 유기기가 그 산소 또는 질소 원자를 사이에 두고 결합하고 있는 화합물이 바람직하다. 예를 들어, 금속 알콕사이드, 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 알콕사이드, 그 부분 가수분해물, 유기산염이다.

[0035] 구체적으로, Pb 화합물, La 화합물로는, 아세트산납 : Pb(OAc)₂, 아세트산란탄 : La(OAc)₃ 등의 아세트산염이나, 납디이소프로폭사이드 : Pb(OiPr)₂, 란탄트리이소프로폭사이드 : La(OiPr)₃ 등의 알콕사이드를 들 수 있다. Ti 화합물로는, 티탄테트라에톡사이드 : Ti(OEt)₄, 티탄테트라이소프로폭사이드 : Ti(OiPr)₄, 티탄테트라 n-부톡사이드 : Ti(OiBu)₄, 티탄테트라이소부톡사이드 : Ti(OiBu)₄, 티탄테트라 t-부톡사이드 : Ti(OtBu)₄, 티탄디메톡시디이소프로폭사이드 : Ti(OMe)₂(OiPr)₂ 등의 알콕사이드를 들 수 있다. Zr 화합물로는, 상기 Ti 화합물과 동일한 알콕사이드류가 바람직하다. 금속 알콕사이드는 그대로 사용해도 되지만, 분해를 촉진시키기 위해 그 부분 가수분해물을 사용해도 된다. 또, Mn 화합물로는, 2-에틸헥산산망간, 나프텐산망간 또는 아세트산망간 등을 들 수 있다. 또한, Nb 화합물로는, 2-에틸헥산산니오븀 또는 니오븀펜타에톡사이드 등을 들 수 있다.

[0036] PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물에는, 조성물을 조제할 때에 이들의 비율을 조정함으로써 상기 서술한 원하는 금속 원자비를 제공하는 비율로, Ti, Zr, Pb 가 함유된다. 즉, 조성물에는, Ti 및 Zr 의 합계 100 mol 에 대하여 Pb 가 105 ~ 115 mol, 바람직하게는 107 ~ 110 mol 함유된다. 조성물 중의 Pb 의 비율이 상기 범위에서 벗어나면, 형성 후의 박막 중에 있어서의 Pb 의 비율도 상기 서술한 범위에서 벗어나, 상기 서술한 문제가 생기기 때문이다.

[0037] 조성물 100 질량% 중에서 차지하는 상기 PZT 전구체의 비율은 산화물 환산으로 15 ~ 35 질량% 로 하는 것이 바람직하다. PZT 전구체의 비율을 상기 범위로 한 것은, 하한값 미만에서는 1 회의 도포로 충분한 막두께가 얻어지기 어렵고, 한편, 상한값을 초과하면 크랙이 발생하기 쉬운 경향이 있기 때문이다. 또, 산화물 환산에 의한 비율이란, 조성물에 함유되는 금속 원소가 모두 산화물이 되었다고 가정했을 때에, 조성물 100 질량%에서 차지하는 금속 산화물의 비율을 말한다.

[0038] 조성물의 조제에 사용되는 용매는 사용하는 원료에 따라서 적절히 결정되지만, 일반적으로는, 카르복실산, 알코올 (예를 들어, 에탄올이나 1-부탄올, 다가 알코올인 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 등), 에스테르, 케톤류 (예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤), 에테르류 (예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르), 시클로알кан류 (예를 들어, 시클로헥산, 시클로헥산올), 방향족계 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌), 기타 테트라하이드로푸란 등, 또는 이들의 2 종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0039] 카르복실산으로는, 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.

[0040] 또한 에스테르로는, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산 tert-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산 n-아밀, 아세트산 sec-아밀, 아세트산 tert-아밀, 아세트산이소아밀을 사용하는 것

이 바람직하고, 알코올로는, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소-부틸알코올, 1-펜тан올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메톡시에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 상기 조성물에는, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 또는 폴리에틸렌글리콜 등의 고분자 화합물을 함유시킨다. 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸렌글리콜은, 예를 들어 조성물 중의 액 점도를 조정하기 위해서 함유된다. 폴리비닐피롤리돈은, k 값에 의해 상대 점도를 결정하여 조제할 수 있다. 여기서 k 값이란, 분자량과 상관하는 점성 특성치로, 모세관 점도계에 의해 측정되는 상대 점도값 (25°C) 을 하기 Fikentscher 의 식에 적용하여 산출되는 값이다.

[0042] k 값 = $(1.5\log \eta_{\text{rel}} - 1)/(0.15 + 0.003c)$

$$+ (300c\log \eta_{\text{rel}} + (c + 1.5c\log \eta_{\text{rel}})^2)^{1/2}/(0.15c + 0.003c^2)$$

[0044] 상기 식 중, 「 η_{rel} 」은, 폴리비닐피롤리돈 수용액의 물에 대한 상대 점도를 나타내고, 「 c 」는, 폴리비닐피롤리돈 수용액 중의 폴리비닐피롤리돈 농도 (wt%) 를 나타낸다.

[0045] 조성물에 함유되는 폴리비닐피롤리돈의 k 값은 15 ~ 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 필요한데, k 값이 하한값 미만에서는, 그것을 얻기 어렵다. 한편, 상한값을 초과하면 점도가 지나치게 높아져, 조성물을 균일하게 도포하기가 곤란해진다. 또한, 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 경우에는, 중합도가 200 ~ 1000 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 중합도가 하한값 미만에서는 상기 점도를 충분히 얻기 힘들고, 한편, 중합도가 상한값을 초과하면 점도가 지나치게 높아져, 조성물을 균일하게 도포하기가 곤란해지기 때문이다. 또한, 폴리비닐피롤리돈은, 크랙 억제 효과가 크기 때문에 특히 바람직하다.

[0046] 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌글리콜 등의 고분자 화합물의 비율은, 상기 PZT 전구체 1 몰에 대하여 모노머 환산으로 0.15 ~ 0.50 몰의 범위로 한다. 하한값 미만에서는, 크랙이 발생하기 쉬운 경향이 있고, 한편, 상한값을 초과하면 포어가 생기기 쉬운 경향이 있다. 또한, 고분자 화합물의 비율이 이 범위에서 벗어나면, PZT 계 입자의 평균 입경이 상기 원하는 범위에서 벗어남으로써, 상기 서술한 문제가 생기는 경향이 보인다.

[0047] 또, 여기서 모노머 환산에 의한 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.

[0048] 또한, 상기 성분 이외에, 필요에 따라서 안정화제로서, β -디케톤류 (예를 들어, 아세틸아세톤, 헵타플루오로부타노일피발로일메탄, 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.

[0049] 상기 조성물은 β -디케톤류 및 다가 알코올류를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이 중, β -디케톤류로는 아세틸아세톤이, 다가 알코올류로는 프로필렌글리콜이 특히 바람직하다.

[0050] 또한 상기 조성물에는, 포름아미드계 용제 등의 극성 용매를, 유기 도편트로서 함유시키는 것이 바람직하다. 포름아미드계 용제에는, 포름아미드, N-메틸포름아미드 또는 N,N-디메틸포름아미드 중 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리비닐피롤리돈 등과의 조합에 의해, 더욱 크랙이 적고, 또한 치밀한 막 구조를 갖는 막을 형성할 수 있다. 또한, 조성물을 도포할 때에 보다 균일한 도막을 형성할 수 있으며, 나아가, 소성 시에 있어서의 용매의 탈락을 양호하게 하는 효과가 보다 높아진다. 상기 포름아미드계 용제 이외의 유기 도편트로는, 모노에탄올아민이나 디에탄올아민 등의 에탄올아민류를 들 수 있고, 상기 포름아미드계 용제와의 병용도 가능하다. 이들은, 금속 알콕사이드에 배위되어 용액의 보존 안정성을 높이는 효과가 있기 때문에 바람직하다. 포름아미드계 용제를 함유하는 유기 도편트의 비율은, 조성물 100 질량% 중 3 ~ 15 질량% 의 비율로 하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 조성물을 조제하기 위해서는, 먼저, 상기 서술한 Pb 화합물 등의 PZT 전구체를 각각 준비하고, 이들을 상기 원하는 금속 원자비를 제공하는 비율이 되도록 청량한다. 청량한 상기 PZT 전구체와 프로필렌글리콜 등의 용매를 반응 용기 내에 투입하여 혼합하고, 바람직하게는 질소 분위기 중, $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 0.5

~ 3 시간 환류하여 반응시킴으로써 합성액을 조제한다. 환류 후에는, 증류나 이배퍼레이션 등의 방법에 의해 탈용매시켜 두는 것이 바람직하다. 또한, 아세틸아세톤 등의 안정화제를 첨가하는 경우에는, 탈용매 후의 합성액에 이들을 첨가하고, 질소 분위기 중, 150 ~ 160 °C 의 온도에서 0.5 ~ 3 시간 환류를 실시하는 것이 바람직하다.

[0052] 그 후, 다시 용매를 첨가, 혼합함으로써 농도 조정을 실시한 후, 포름아미드계 용체를 함유하는 유기 도핀트를 첨가하고, 추가로 알코올 등의 다른 용매를 첨가, 교반하여 희석시킴으로써, 조성물 중에서 차지하는 각 성분 농도를 상기 서술한 원하는 농도로 조정한다. 여기에, 폴리비닐파리돈 등의 고분자 화합물을 원하는 비율이 되도록 첨가하고, 바람직하게는 실온에서 0.5 ~ 3 시간 교반함으로써 균일하게 분산시킨다. 이것에 의해, 본 실시형태의 PZT 계 강유전체 박막 형성용 조성물이 얻어진다.

[0053] 또, 조성물의 조제 후, 여과 처리 등에 의해 파티클을 제거하여, 입경 0.5 μm 이상 (특히 0.3 μm 이상 그 중에서도 0.2 μm 이상) 인 파티클의 개수가 조성물 1 mL 당 50 개/mL 이하로 하는 것이 바람직하다. 조성물 중의 입경 0.5 μm 이상인 파티클의 개수가 50 개/mL 를 초과하면, 장기 보존 안정성이 떨어지는 것이 된다. 이 조성물 중의 입경 0.5 μm 이상인 파티클의 개수는 적을수록 바람직하고, 특히 30 개/mL 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 파티클 개수가 되도록, 조제 후의 조성물을 처리하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 다음과 같은 방법을 들 수 있다. 제 1 방법으로는, 시판되는 0.2 μm 공경 (孔徑) 의 맴브레인 필터를 사용하여, 시린지로 압송하는 여과법이다. 제 2 방법으로는, 시판되는 0.05 μm 공경의 맴브레인 필터와 가압 탱크를 조합한 가압 여과법이다. 제 3 방법으로는, 상기 제 2 방법에서 사용한 필터와 용액 순환조를 조합한 순환 여과법이다.

[0055] 어느 방법에 있어서도, 조성물의 압송 압력에 따라, 필터에 의한 파티클 포착률이 상이하다. 압력이 낮을수록 포착률이 높아지는 것이 일반적으로 알려져 있으며, 특히, 제 1 방법, 제 2 방법에서, 입경 0.5 μm 이상인 파티클의 개수를 50 개 이하로 하는 조건을 실현하기 위해서는, 조성물을 저압으로 매우 천천히 필터에 통과시키는 것이 바람직하다.

[0056] 이렇게 해서 얻어진 조성물을 하부 전극 상에 도포하여, 도막을 형성한 후에는, 이 도막을 가소하고, 다시 소성함으로써 결정화시킨다. 가소는, 핫 플레이트 또는 RTA 등을 사용하여, 대기 분위기 중, 150 ~ 450 °C, 1 ~ 10 분간 실시하는 것이 바람직하다. 실온에서부터 가소 온도까지의 승온 속도는 2.5 ~ 50 °C/초로 하는 것이 바람직하다. 가소는, 용매를 제거하는 것과 함께 금속 화합물을 열분해 또는 가수분해하여 복합 산화물로 전화시키기 위해서 실시한다는 점에서, 공기 중, 산화 분위기 중, 또는 함수 증기 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 공기 중에서의 가열이라도, 가수분해에 필요한 수분은 공기 중의 습기에 의해 충분히 확보된다. 이 가열은, 용매의 제거를 위한 저온 가열과, 유기 금속 화합물의 분해를 위한 고온 가열의 2 단계로 실시해도 된다.

[0057] 또, 도포에서 가소까지의 공정은 각각 1 회로 실시해도 되지만, 원하는 막두께가 되도록 가소까지의 공정을 복수 회 반복하고, 마지막으로 일괄적으로 소성을 실시하는 것이 바람직하다.

[0058] 소성을, 가소 후의 도막을 결정화 온도 이상의 온도에서 소성하여 결정화시키기 위한 공정으로, 이것에 의해 강유전체 박막이 얻어진다. 이 결정화 공정의 소성 분위기는 O₂, N₂, Ar, N₂O 또는 H₂ 등 또는 이들의 혼합 가스 등이 바람직하다. 소성을, 600 ~ 700 °C 에서 1 ~ 5 분간 정도 실시된다. 소성을, 급속 가열 처리 (RTA 처리) 로 실시해도 된다. RTA 처리로 소성을 하는 경우, 그 승온 속도를 2.5 ~ 100 °C/초로 하는 것이 바람직하다.

[0059] 이상의 공정에 의해, PZT 계 강유전체 박막이 얻어진다. 이 형성 방법에서는, 도포 등의 성막시 공정수가 적고, 비교적 간편하게 두꺼운 막을 형성할 수 있음에도 불구하고, 얻어진 막은 크랙이 매우 적다. 또한, 치밀한 막 구조를 갖기 때문에, 전기 특성이 매우 우수하고, 나아가 대폭적인 장수명화를 도모할 수 있다.

[0060] 이 때문에, 본 실시형태의 방법에 의해서 얻어진 PZT 계 강유전체 박막은, 박막 콘덴서, 커퍼시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액추에이터, 공진자, 초음파 모터, 전기 스위치, 광학 스위치 또는 LC 노이즈 필터 소자와의 복합 전자 부품을 제조할 때의 구성 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0061] 실시예

- [0062] 다음으로 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 자세히 설명한다.
- [0063] <실시예 1-1>
- [0064] 먼저, 금속 원자비가 115/52/48 (Pb/Zr/Ti) 가 되도록, PZT 전구체로서 아세트산납삼수화물 (Pb 원 (源)), 테트라티타늄이소프로록사이드 (Ti 원), 테트라지르코늄부록사이드 (Zr 원) 를 각각 첨가하고, 이들을 반응 용기 내의 프로필렌글리콜에 첨가하여 합성액을 조제하였다. 이 합성액을 질소 분위기 중, 150 °C 의 온도에서 60 분간 환류한 후, 증류에 의해 탈용매하였다. 그 후, 안정화제로서 아세틸아세톤을 첨가하였다.
- [0065] 이어서, 상기 합성액에 프로필렌글리콜을 첨가함으로써, PZT 전구체의 농도가 산화물 환산으로 35 질량% 가 될 때까지 희석하였다. 또, 에탄올과 N-메틸포름아미드를 첨가하여, PZT 전구체의 농도가 산화물 환산으로 25 질량% 까지 희석하였다. 이어서, 폴리비닐피롤리돈 (k 값 = 30) 을 PZT 전구체 1 몰에 대하여 0.30 몰이 되도록 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하였다. 여기에, N-메틸포름아미드를 합성액에 대하여 7 질량% 의 농도가 되도록 첨가하고 2 시간 교반한 후, 24 시간 실온에서 안정화시킴으로써, PZT 강유전체 박막 형성용의 조성물을 얻었다. 이 조성물은, 시판되는 0.2 μm 공경의 멤브레인 필터를 사용하여, 시린지로 압송하고 여과함으로써 입경 0.5 μm 이상인 파티클 개수가 각각 용액 1 mL 당 3 개이었다.
- [0066] 얻어진 조성물을, 스핀 코터 상에 세팅한 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판의 Pt (하부 전극) 상에 적하하고, 2000 rpm 의 회전 속도로 60 초간 스핀 코트를 실시함으로써, 상기 하부 전극 상에 도막 (겔막) 을 형성하였다.
- [0067] 이어서, 상기 기판 상에 형성된 도막에 대해서, 도 4 에 나타내는 온도 프로파일로 가소 및 소성을 실시함으로써, PZT 강유전체 박막을 형성하였다. 구체적으로는, 먼저 가소 및 소성을 실시하기 전에, 도막이 형성된 상기 기판을, 핫 플레이트를 사용하여 대기 중, 175 °C 의 온도에서 1 분간 유지함으로써, 저비점 용매나 흡착된 물 분자를 제거하였다.
- [0068] 이어서, RTA 를 사용하여, 산소 분위기에서 도 4 에 나타내는 바와 같이, 승온 속도 30 °C/초로 실온에서부터 450 °C 까지 승온시키고, 3 분간 유지함으로써 가소를 실시한 후, 승온 속도 30 °C/초로 700 °C 까지 승온시키고, 1 분간 유지함으로써 소성을 실시하였다. 이것에 의해, 상기 기판의 하부 전극 상에 PZT 강유전체 박막을 형성하였다.
- [0069] <실시예 1-2 ~ 1-4 및 비교예 1-1, 1-2>
- [0070] 이하의 표 1 에 나타내는 바와 같이, 조성물 중에 함유되는 각 PZT 전구체의 비율, 조성물의 도포량 또는 폴리비닐피롤리돈의 첨가량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 조성물을 제조하고, PZT 강유전체 박막을 형성하였다.
- [0071] <실시예 2-1, 2-2>
- [0072] 이하의 표 1 에 나타내는 바와 같이, 조성물 중에 함유되는 각 PZT 전구체의 비율, 조성물의 도포량 또는 도포 횟수, 및 폴리비닐피롤리돈의 첨가량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 조성물을 제조하고, PZT 강유전체 박막을 형성하였다. 또, 실시예 1-2 에서는, 상기 도막의 형성에서 가소까지의 공정을 4 회 반복 실시한 후, 소성을 1 회 실시함으로써 원하는 총두께로 형성하였다.
- [0073] <실시예 3-1, 3-2 및 비교예 2-1, 2-2>
- [0074] 이하의 표 1 에 나타내는 바와 같이, 조성물 중에 함유되는 각 PZT 전구체의 비율 및 폴리비닐피롤리돈의 첨가량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 조성물을 제조하고, PZT 강유전체 박막을 형성하였다.
- [0075] <비교 시험 및 평가>
- [0076] 실시예 1-1 ~ 실시예 3-2 및 비교예 1-1 ~ 비교예 2-2 에서 형성한 PZT 강유전체 박막에 대해서, 막두께, 막조직 (PZT 계 입자의 평균 입경, 이질의 미립자의 평균 입경, 크랙의 유무), 평균 파괴 수명 및 전기 특성 (비유전율) 을 평가하였다. 이들의 결과를 이하의 표 1 에 나타낸다.
- [0077] (1) 막두께 : 형성한 강유전체 박막의 단면의 두께 (총두께) 를, 분광 엘립스미터 (J. A. Woollam 사 제조, 모델 ; M-2000D1) 에 의해 측정하였다. 또, 표 1 에 나타낸 도포 1 회당 두께란, 이 총두께의 값을 도포 횟수로 나눈 값이다.
- [0078] (2) 막조직 : 상기 막두께 측정에 사용한 주사형 전자 현미경에 의해 막 표면 및 막 단면의 조직을 SEM 화상에 의해 관찰하였다. 이 때 관찰된 실시예 1-1, 비교예 1-2 의 막 표면의 사진을, 대표도로서 도 2, 도 3 에

각각 나타낸다. 또한, SEM 화상에 의해 관찰된 50 개의 PZT 계 입자의 입경을 측정하고, 그들의 평균값을 PZT 계 입자의 평균 입경으로 하였다. 이 때, 구형의 입자에 대해서는 그 직경을 그 입자의 직경으로 하고, 구상 이외의 형상의 입자에 대해서는, 입자 중의 최장변과 이 최장변에 직각이면서 또한 최대인 변과의 평균값, 혹은, 입자 중의 최장경과 이 최장경에 직교하는 선분 중 최장 선분과의 평균값을 그 입자의 입경으로 하였다.

[0079] 또한, SEM 화상에 의해 관찰된 50 개의 이질의 미립자의 입경을 측정하여, 그 평균값을 이질의 미립자의 평균 입경으로 하였다. 이 때, 입자 중의 최장경과 이 최장경에 직교하는 선분 중 최단 선분과의 평균값을 각 이질의 미립자의 입경으로 하였다. 또한, SEM 화상에 의해 크랙의 유무를 관찰하였다.

[0080] (3) 고가속 파괴 시험 : 얻어진 막의 전기적인 신뢰성을 조사하기 위해서, 고온, 고전압하에 정전압을 인가함으로써 고가속 파괴 시험을 실시하였다. 형성한 PZT 강유전체 박막의 표면에, 스파터법에 의해 $200 \mu\text{m}\phi$ 의 전극을 형성한 후, RTA 를 사용하여, 산소 분위기 중, 700°C 의 온도에서 1 분간 데미지 리커버리 어닐링을 실시한 박막 콘덴서를 시험용 샘플로 하였다. 이들 시험용 샘플에 대해서, 측정 온도를 160°C 로 설정하고 0.52 MV/cm 의 전계 강도를 인가하여, 리크 전류의 경시 (經時) 변화를 모든 샘플이 절연 파괴될 때까지 측정하였다. 각 실시예, 비교예별로 각각 22 개의 상기 시험용 샘플을 제조하고, 와이블 통계 처리에 의해 63.2 % 의 샘플이 절연 파괴된 시간을 평균 파괴 시간으로 하였다. 절연 파괴 시간은 리크 전류가 $100 \mu\text{A}$ 에 도달한 시간으로 정의하였다.

[0081] (4) 비유전율 : 강유전체 평가 장치 (aix ACCT 사 제조, TF-analyzer2000) 를 사용하여 측정하였다. 구체적으로는, 상기 고가속 파괴 시험과 동일하게, 형성한 PZT 강유전체 박막의 표면에 스파터법에 의해 $200 \mu\text{m}\phi$ 의 전극을 형성한 후, RTA 를 사용하여, 산소 분위기 중, 700°C 의 온도에서 1 분간 데미지 리커버리 어닐링을 실시한 박막 콘덴서를 시험용 샘플로 하고, 이들의 비유전율을 측정하였다.

표 1

	금속 원자비 [몰]			고분자 화합물의 비율[몰]	도포 횟수 [회]	막 두께 [nm]		PZT 계 입자의 평균 입경 [nm]	이질 미립자의 평균 입경 [nm]	크랙의 유무	평균 파괴 시간 [sec]	비유 전율
	Pb	Zr	Ti			도포 1회당 총두께						
실시예 1-1	115	52	48	0.30	1	300	300	1000	10	없음	6.1×10^3	1520
실시예 1-2	107	52	48	0.32	1	300	300	1200	16	없음	1.01×10^4	1550
실시예 1-3	105	52	48	0.15	1	300	300	500	20	없음	1.32×10^4	1300
실시예 1-4	115	52	48	0.24	1	400	400	800	10	없음	8.5×10^3	1370
비교예 1-1	103	52	48	0.28	1	300	300	1000	22	없음	4.2×10^3	1230
비교예 1-2	117	52	48	0.36	1	300	300	1700	—	없음	4.3×10^3	1650
실시예 2-1	110	52	48	0.50	4	100	400	3000	15	없음	9.2×10^3	1750
실시예 2-2	110	52	48	0.24	1	400	400	800	15	없음	7.4×10^3	1410
실시예 3-1	110	52	48	0.25	1	300	300	500	15	없음	9.3×10^3	1320
실시예 3-2	110	52	48	0.50	1	300	300	3000	15	없음	1.26×10^4	1690
비교예 2-1	110	52	48	0.13	1	300	300	480	15	없음	2.8×10^3	1200
비교예 2-2	110	52	48	0.60	1	300	300	3200	15	없음	5.9×10^3	1700

[0082] [0083] 표 1로부터 알 수 있듯이, 박막에 석출된 이질의 미립자의 평균 입경이 20 nm 를 초과한 비교예 1-1 에서는, 실시예 1-1 ~ 실시예 1-4 와 비교하여 평균 파괴 시간이 짧아지고, 특히 비유전율이 대폭 저하되었다. 또한, 박막에 이질의 미립자가 석출되어 있지 않은 비교예 1-2 에서는, 평균 파괴 시간이 대폭 짧아졌다.

[0084] 또한, PZT 계 입자의 평균 입경이 500 nm 에 미치지 않는 비교예 2-1 에서는, 실시예 3-1 과 비교하여 평균 파괴 시간이 대폭 짧아지고, 비유전율도 저하되었다. 또한, PZT 계 입자의 평균 입경이 3000 nm 를 초과하는 비교예 2-2 에서는, 높은 비유전율이 얻어졌지만, 실시예 3-1 과 비교하여 평균 파괴 시간이 대폭 짧아졌다.

[0085] 이에 반하여, 실시예 1-1 ~ 실시예 3-2 에서는, 크랙의 발생이 없고, 전기 특성 및 수명 신뢰성이 우수한 박막을 높은 생산 효율로 얻을 수 있었다.

[0086] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환, 및 그 밖의 변경이 가능하다. 본 발명은 전술한

설명에 의해 한정되지 않으며, 첨부한 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.

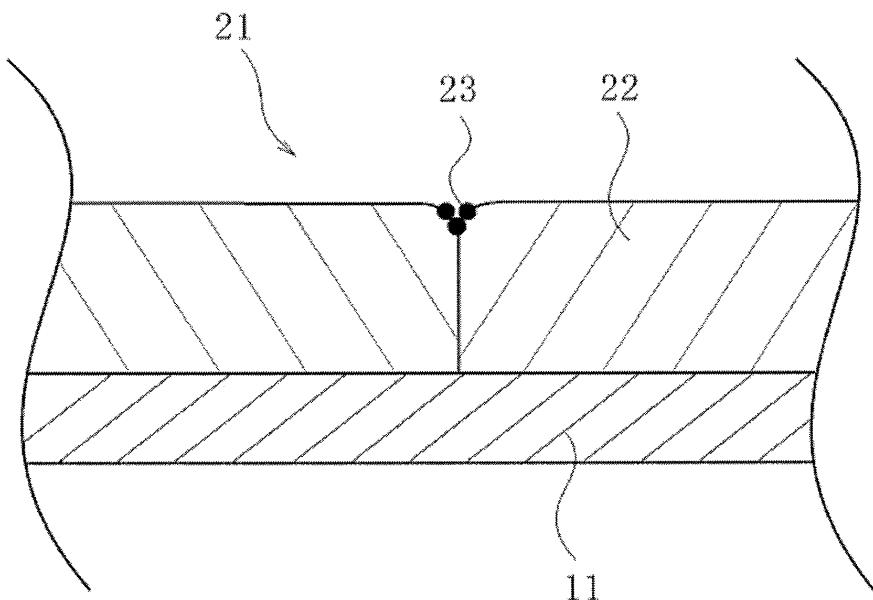
산업상 이용가능성

[0087]

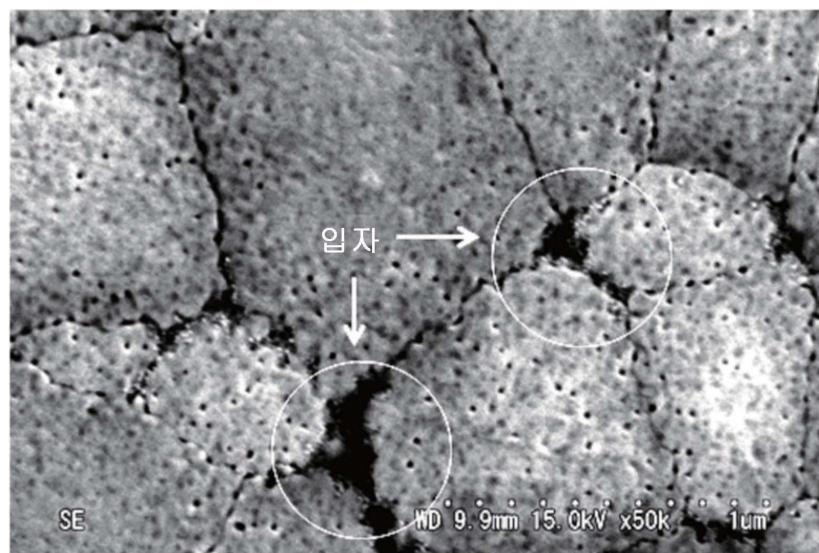
본 발명은, 박막 콘덴서, 커패시터, IPD, DRAM 메모리용 콘덴서, 적층 콘덴서, 트랜지스터의 게이트 절연체, 불휘발성 메모리, 초전형 적외선 검출 소자, 압전 소자, 전기 광학 소자, 액추에이터, 공진자, 초음파 모터, 전기 스위치, 광학 스위치 또는 LC 노이즈 필터 소자의 복합 전자 부품의 제조에 이용할 수 있다.

도면

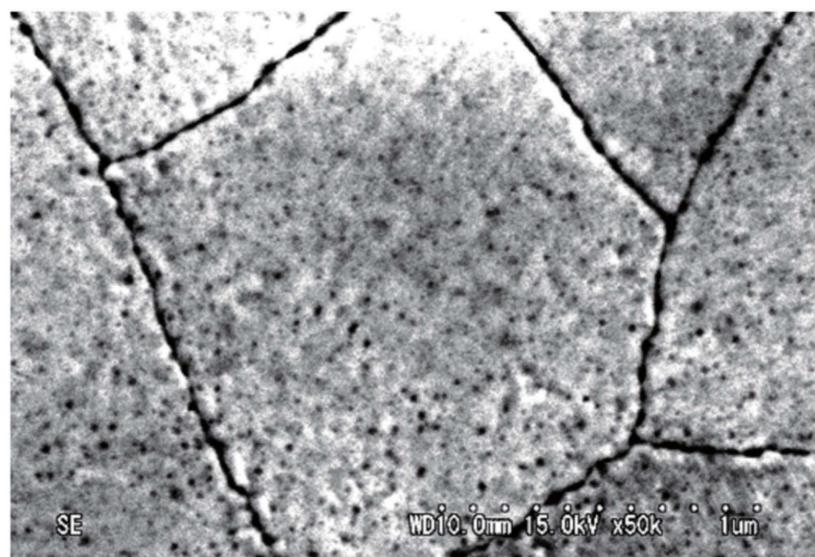
도면1



도면2



도면3



도면4

