

PZT/BT 이중 세라믹의 특성

이상헌, 이영희*, 이성갑**

선문대학교 전자공학부, 광운대학교, 경상대학교

Characteristics of PZT/BT Multilayered thick film using Sol-gel Process

Sang-Heon Lee, Young-Hie Lee* and Sung-Gap Lee**

Dept. of Electronic Eng. Sun Moon Univ., Kwangwoon Univ*, Gyeongsang Univ.**

PZT films are the most intensively investigated because PZT has advantages such as low processing temperature and large remnant values. In this paper, the microstructure and electric properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 / BaTiO_3$ heterolayered thick films with Zr mole ranging from 30 to 70 % screen printed onto a alumina substrate were studied. $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$ powders were prepared by the sol-gel method. The $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ powders were calcined at 700 °C for 2 hours. Structural properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 / BaTiO_3$ multilayered thick films were investigated. As a result of the X-ray diffraction (XRD) analysis, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ exhibited a perovskite polycrystalline phase without pyrochlore phase or any preferred orientation .

Key Words : $Pb(Zr,Ti)O_3$, $BaTiO_3$

1. 서 론

전기, 전자소자에 대한 세계적인 연구 경향은 경박 단소화이며, 이는 반도체 소자를 비롯하여 세라믹스 부품에 대해서도 예외가 될 수 없다. 따라서 최근에는 벌크형태가 주류를 이루고 있던 세라믹스 부품에 대해서도 박막화에 대한 요구가 강하게 일고 있으며, 세라믹스 재료를 박막화 함으로써 얻을 수 있는 장점으로는 (1) 박막의 복합화와 고집적화가 가능하며, (2) 가공이 용이하고, (3) 재료의 열적, 기계적, 화학적 특성의 조절이 용이하고, (4) 고가의 재료일 경우 원가 절감 효과와 소자의 특성에 있어 높은 신뢰성을 얻을 수 있다는 점이다. 1980년대 이후 반도체 분야에서는 기억소자의 집적도를 높이기 위한 노력의 일환으로 반도체 소자의 구조를 가장 간단한 2차원적 평판형 구조에서 3차원적 trench형과 stack형으로 개발하였다. 그러나 이러한 구조적 변화는 복잡한 제조공정이 수반되므로 제조단가가 상승하며, 또한 공간적 제한성에 의해 집적도 향상에는 한계점이 존재한다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위해 고기능의 새로운 재료의 개발에 관심을 갖게 되었다. 특히 반도체 기억소자의 기억용량을 높이기 위한 노력의 하나로 절연 및 유전체 재료의 분야에서 기존의 TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 등의 자유전을 재료를 대신하여 페로브스카이트 구조를 갖는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ 등의 고유전율 재료에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있으며, 이중 일부 재료는 Giga급 반도체 기억소자의 고유전율 재료로의 시제품이 보고되고 있다.

현재 국내외의 대학과 연구소에서는 DRAM 및 FRAM 기억소자용 고유전율 강유전체 세라믹 박막을 개발하기 위해 스퍼터링법, MOCVD법, 솔-젤법 및 Laser ablation법 등의 다양한 제조방법에 의한 박막 제작과 함께 전극재료 및 buffer layer가 강유전체 박막의 전기적 특성에 미치는 영향 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 유전 및 강유전 특성을 향상시키기 위해 $PbTiO_3/PbZrO_3$ 와 $Pb(Zr,Ti)O_3/(Pb,La)TiO_3$ 와 같은 2중 구조를 갖는 후막에 대한 연구가 일부 진행되고 있다. 그러나 이러한 2중 구조의

강유전체 박막은 세라믹 후막이 하부 전극과의 반응을 막기 위한 buffer layer의 기능을 강조한 것에 불과할 뿐이며, 박막과 박막의 계면특성에 대한 분석 및 이의 응용에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 아직까지 국내외적으로 연구 보고가 거의 없는 서로 다른 조성, 서로 다른 결정 구조 그리고 서로 다른 전기적 특성을 가진 두 가지 종류의 막을 상호 반복하여 적층시킨 이중층 구조(heterolayered structure)의 시편을 제작하고자 하며, 계면에서 발생하는 다양한 구조적, 전기적 현상에 대해 측정, 분석하고, 이를 응용하기 위한 기초연구를 하고자 한다.

2. 실험

BT는 Ba-acetate, Ti-isopropoxide 및 acetic acid, 2-MOE등을 사용하여 Sol-gel 방법에 의해 원료를 그림 1과 같이 제조하였으며, PZT는 Pb-acetate, Zr-acetate, Ti-isopropoxide 및 acetic acid, 2-MOE등을 사용하여 그림 2와 같이 Sol-gel 방법에 의해 원료를 제조하였다. 먼저 고순도의 Ba-acetate 시료를 각각 아세트산에 용해시킨 후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가하였다. 그 후 60°C에서 가수분해 반응을 시켜 혼합용액을 겔로 제작한 후, 100°C 오븐에서 5일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였다. BT 세라믹 원료 분말의 미분 원료와 조성의 균일성을 얻기 위해 화학적 실험인 솔-젤법으로 제조한 원료는 2 °C/mim.의 온도 상승률로 800 °C의 온도에서 2시간 동안 하소 공정을 진행하였으며, PZT는 동일한 온도 상승률로 700 °C의 온도에서 2시간 동안 하소 공정을 진행하였다. 하소된 분말은 응집현상을 최소로 감소시키기 위해 알루미늄 재질의 유발에서 에탄올을 사용하여 미분쇄를 한 후, 120°C의 oven에서 24 시간동안 건조하였다. 건조된 미분말은 #325 mesh로 체치기를 하였다. 전력용

고유전율 PZT/BaTiO₃ 이종층 강유전체 후막을 제작하기 위해서 기판으로는 10 mm × 10 mm 크기의 알루미늄 기판을 사용하였으며, 알루미늄 기판 위에 하부전극(Pt/Al₂O₃ substrate)은 Pt paste를 스크린 프린팅 방법으로 5 회 도포하여 건조한 후 1400 °C에서 10 분간 열처리를 진행하였다. 한편, 건조된 각각의 미분말은 실크 스크린을 이용한 후막 공정을 진행하기 위해 원료 분말에 유기물 결합제(Ferro. B75001)를 30 wt% 첨가하여 무거품 혼합기를 사용하여 페이스트상을 제조하였다. 이 때 유기물 결합제는 휘발성 유기 물질이 혼합되어 있으므로 공기 중에 장시간 노출되어 있을 경우 후막 공정에 문제가 발생하므로 밀봉 보관하여 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 기판에 Pt 하부 전극을 1400 °C에서 열처리한 후 유기물 결합제가 혼합된 BT 페이스트를 스크린 프린팅법을 사용하여 10 회 도포하여 소성 온도 1250, 1300, 1350 °C에서 각각 소성을 진행하였다. 1300 °C에서 2 시간 동안 소성을 진행한 결과 BT 후막 두께는 약 20 μm를 나타내었으며, BT를 소성한 후 PZT(50/50)을 BT와 동일한 방법인 스크린 프린팅법으로 10 회 및 15회를 도포하여 950, 1000, 1050, 1300 °C에서 2 시간 동안 유지시켜 소성을 진행하였다. 소성 방법은 앞 절의 BT 후막 공정 및 PZT 후막 공정에서 언급한 방법으로 하였으며, PZT 적층 횟수를 10 회 및 15 회 도포한 결과 소성 후 후막 두께는 각각 8 μm, 33 μm를 나타내었다.

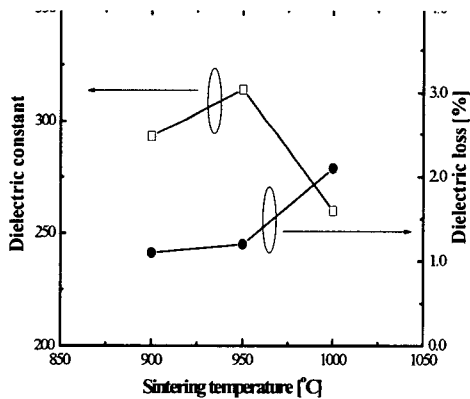


Fig. 1. Dielectric constant and dielectric loss of the PZT/BT multilayered thick films.

소성 온도 1300 °C에서 BT/Pt/Al₂O₃ 후막 구조를 형성시킨 후 조성 변화에 따른 PZT(50/50) 후막을 스크린 프린팅법으로 10 회 및 15회 도포하여 900, 950, 1000 °C에서 소성한 후 PZT(50/50)/BT 이종층 후막의 전기적 특성을 측정하였다. 적층 횟수가 10 회인 경우 그림 1에서와 같이 소성 온도가 900, 950, 1000 °C일 때 유전상수는 각각 293, 314, 260을 나타내었으며, 유전손실은 각각 1.1, 1.2, 2.1을 나타내었다. 또한 15 회 적층한 시편의 유전상수 및 유전 손실은 10 회 적층한 시편과 거의 차이가 없음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 졸-겔법을 사용하여 BaTiO₃ 와 PbZrTiO₃ 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미늄 (Al₂O₃) 기판위에 적층하여 다층후막을 제작하였으며, 구조적 특성과 전기적 특성을 측정하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1] Y. Fukudo, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura, "Temperature Dependence of Dielectric Absorption Current of SrTiO₃ Thin-Film Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34 (1995) L1291.
- [2] R. Ramesh, S. Aggarwal and O. Auciello, "Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories", Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 32, Issue 6, 16 April 2001, Pages 191-236
- [3] Angus I Kingon and Stephen K Streiffer "Ferroelectric films and devices", Current Opinion in Solid State and Materials Science, Volume 4, Issue 1, February 1999, Pages 39-44
- [4] I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, H. Sakakima and T. Hirao, "Processing and characterization of ferroelectric thin films by multi-ion-beam sputtering" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 112, Issues 1-4, 2 May 1996, Pages 125-128
- [5] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai, "Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices", Vacuum, Volume 66, Issues 3-4, 19 August 2002, Pages 397-401