PZT 후막의 치밀성 향상에 따른 PZT 다층 후막의 구조적 특성

윤상은[1], 이성갑[1], 박상만[1], 이영희[2]
경상대학교[1], 광운대학교[2]

Structural properties of PZT multilayer thick films of improved densification

Sang-Eun Yun[1], Sung-Gap Lee[1], Sang-Man Park[1], Young-Hie Lee[2]
Gyeongsang National University[1], Kwangwoon University[2]

Abstract - Ferroelectric PZT (70/30) thick films were fabricated by the screen printing method. And the PZT (30/70) precusor solution were infiltrated by the spin-coating method on the PZT thick films to obtain a densification. All PZT thick films were sintered at 1050℃ for 10 min. Structural properties, such as crystalline structure, microstructures and compositional ratio, of PZT thick films were investigated with the variation of the number of sol coatings using XRD, SEM and EDS, respectively. All PZT thick films exhibited a perovskite polycrystalline structure without a pyrochloer phase. The thickness of PZT thick films, 4-times screen-printed, was approximately 60㎛. And the densification of the PZT thick films increased with increasing the number of sol coatings.

1. 서 론

최근 반도체 소자의 고밀도화, 극박막화, 고속화, 고집적화, 입체화 등의 고도 기술의 발전에 따라 강유전체도 각종 신기능을 가지는 전자 소자 개발의 관점에서 소자의 소형화, 집적화, 저전력화가 중요한 관점으로 대두되어지고 있다. 특히 강유전체의 고유전율을 이용한 DRAM(Dynamic Random Aceess Memory)과 분극반전 특성을 이용한 강유전체 비휘발성 메모리 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory) 소자의 응용을 위해 많은 연구가 행하여지고 있다[1,2].

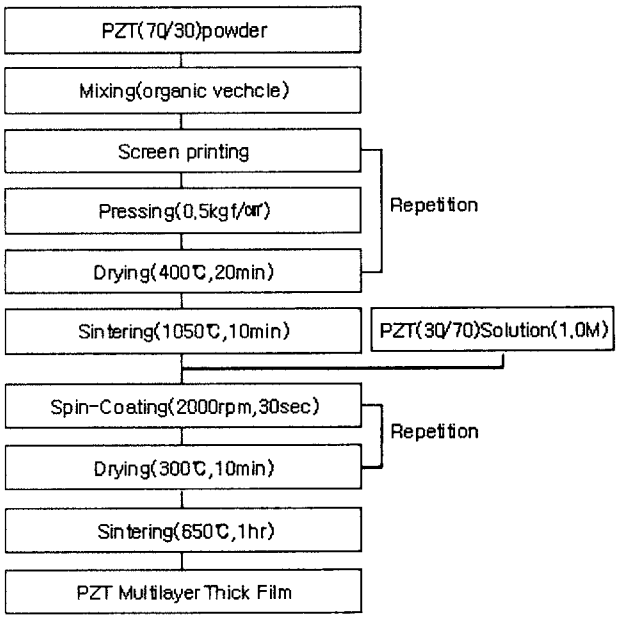
강유전체로서 대표적인 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 물질로는 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ 그리고 층상구조를 갖는 $SrBi_2O_3$, $SrBi_2Ta_2O_9$ 등이 있다. 특히 PZT는 강유전체인 $PbTiO_3$와 반강유전체인 $PbZrO_3$의 고용체로써 Zr/Ti비가 52/48부근의 상경계영역(Mophotropic Phase Boundary : MPB)에서 우수한 유전성, 압전성, 초전성, 전기 광학적 특성을 가지기 때문에 이를 이용한 초음파센서나 표면 탄성파 소자 등의 압전 트랜듀서, 적외선 센서, 광변조기나 광스위치 등의 응용을 위해 많은 연구가 되고 있다.[3] 그러나 높은 출력과 큰 변위 특성을 이용한 액츄에이터, 압전변환소자 및 각종 검출기로의 응용을 위해서는 시편의 후막화가 필수적이며, 후막의 시편은 박막에서 얻을 수 없는 높은 변위 및 내전압 특성, 그리고 용이한 제작 공정 등의 장점을 가지고 있다[4]. 하지만 PZT후막은 치밀화의 한계가 있기 때문에 bulk 재료에 비해 낮은 적기적 특성을 갖는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 paste의 농도를 조절하거나 건조과정에서 압력을 가하는 방법을 사용하였다. 그러나 이러한 방법들은 기공을 크게 감소시키지는 못하여 근본적으로 치밀화를 이루지는 못하였다[5,6].

본 연구에서는 후막시편 제작시 포함된 Polymer(organic vehicle)의 휘발에 따른 기공의 형성으로 인한 강유전체 PZT 후막의 단점인 치밀성을 향상시키고자 한다. 이러한 PZT 후막의 단점을 보완하고자 Sol-gel method으로 PZT(70/30) powders 와 PZT(30/70) solution을 제작하여, screen printing 법으로 제작한 PZT(70/30)후막 위에 PZT(30/70) 전구체 용액을 spin coating법으로 침투시켜 시편을 제작하고자 한다. 이렇게 제작한 시편에 대해 전구체 용액의 코팅 횟수변화 따른 구조적 특성을 조사해 보고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

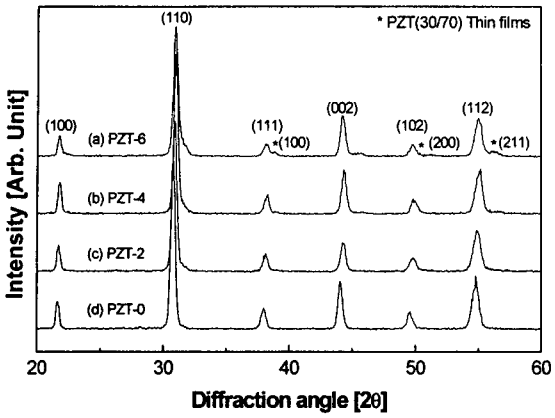
본 실험에서는 Sol-gel법을 이용하여 $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ Powder와 $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ Solution을 제작하였다. 앞서 제작한 PZT Powder는 850℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 시료는 유발을 이용하여 분쇄한 후 325mesh로 sieve하여 PZT분말로 사용하였다. 동일한 공정으로 $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ Solution을 제조하였으며, 이 Solution을 상온으로 냉각시키는 과정에서 Stock Solution의 농도를 1.0M으로 맞추었다. 그리고 Stock Solution을 수화시키기 위해 H_2O와 HNO_3을 동량 첨가하였다. 이와 같이 제작한 PZT(30/70) 전구체용액은 밀폐된 시약병에서 24시간동안 aging 시킨 후 코팅 용액으로 사용하였다. 이상의 방법으로 제작한 PZT 분말은 organic vechcle (Ferro B75001)과 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 형성시킨 고순도 알루미나 기판 위에 screen printing법을 이용하여 4회 코팅하였다. 제조된 시편은 1050℃에서 10분간 소결하였다. 소결 시 Pb의 휘발을 보상하기 위해 과잉의 10mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편에 PZT(30/70) 전구체용액을 Spin coating법을 이용하여 2000rpm에서 30초간 각각 0, 2, 4, 6회 반복 코팅하였고, 650℃에서 1시간동안 소결하여 PZT 다층 후막 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 PZT Solution 코팅횟수 변화에 따른 결정상의 형성과 변화를 관찰하기 위해 X-ray회절 분석을 하였고, PZT 전구체용액의 코팅횟수에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM으로 시편의 표면과 단면을 관찰하였다. 그리고 EDS를 통해 전구체 용액의 코팅횟수에 따른 성분분석을 하였으며, PZT 후막의 구조적 특성으로 인한 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위해 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였다. 이와 같은 공정과 분석방법으로 PZT 다층후막의 치밀성 향상에 따른 구조적 특성에 대해 조사하였다. 그림1은 PZT 다층 후막의 제작 공정을 나타낸 것이다.



<그림 1> PZT 후막의 제작공정.

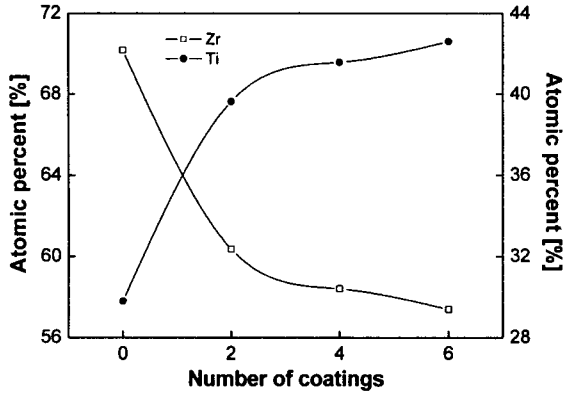
2.2 결과 및 고찰

그림2는 Solution의 코팅횟수에 따른 PZT 다층후막의 X-ray pattern 결과이다. XRD의 결과를 비교하면 PZT(70/30)후막의 pattern이 강하게 나타났으므로 그림의 index는 PZT(70/30)후막의 면지수를 바탕으로 표시하였다. XRD 분석결과 모든 시편에서 pyrochlore phase과 같은 이차상이 없는 perovskite polycrystalline structure를 나타내었다. 또한 Solution의 코팅횟수 따른 PZT(30/70)박막의 정방정계 구조는 코팅횟수가 증가함에 따라 2θ=39°와 46°, 57°에서 각각 성장하여 나타남이 관찰되었다. 이는 코팅횟수가 증가함에 따라 Solution이 PZT(70/30) 후막에 침투되어 PZT 다층 후막의 결정구조가 점차 치밀해져 PZT(30/70)의 정방정계 구조가 관찰되는 것으로 사료된다.



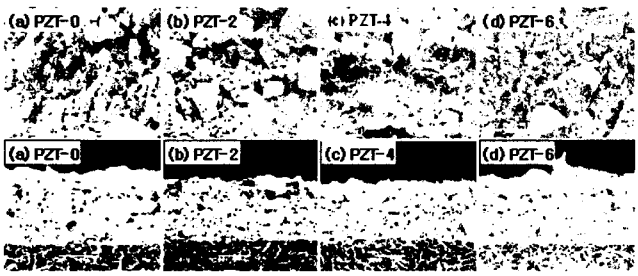
<그림 2> Solution의 코팅횟수에 따른 다층 후막의 X-선 회절 pattern

그림3은 Solution의 코팅횟수에 따른 EDX성분 분석 결과를 나타낸 것이다. Solution의 코팅횟수 변화에 따라 후막의 조성($Zr_{0.7}Ti_{0.3}$)에서 Solution의 영향으로 Zr과 Ti의 조성비가 박막의 조성($Zr_{0.3}Ti_{0.7}$)으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있다. 이는 XRD분석 결과와 같이 Solution의 코팅횟수가 증가함에 따라 후막의 기공을 박막이 점차 메워주면서 박막의 조성이 증가하여 후막에서 박막으로의 조성변화가 일어나는 것으로 사료된다.



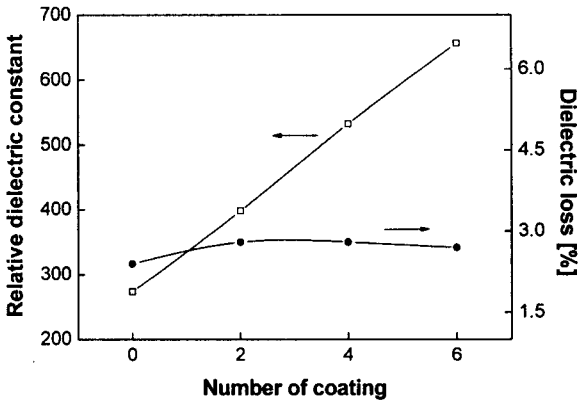
<그림3> Solution의 코팅횟수에 따른 다층 후막의 EDX성분분석

그림4는 Solution의 코팅횟수 변화에 따른 PZT 다층 후막의 표면 및 단면의 미세구조를 관찰한 결과이다. 먼저 PZT 다층 후막의 표면을 관찰해 보면 전체적으로 작은 결정립과 큰 결정립이 혼재하여 분포하고 있으며, Solution을 코팅하지 않은 PZT-0 시편의 경우, 시편내 존재하는 기공의 분포가 큰 것을 알 수 있다. 그러나 Solution의 코팅횟수가 증가함에 따라 Solution으로 인하여 시편내 존재하는 기공을 박막이 메워주어 기공의 분포가 점차 감소함이 관찰되었다. 이로 인해 Solution 6회 코팅 시 기공의 억제에 따른 PZT 다층 후막의 가장 치밀한 미세구조를 나타냄을 관찰할 수 있다. 또한 단면을 살펴보면 PZT 다층 후막의 평균 두께는 약 60μm 정도임을 관찰할 수 있고, Solution의 코팅횟수에 따른 후막의 두께는 거의 영향을 미치지 않는 것을 관찰 할 수 있다. 그리고 단면 또한 표면과 같이 Solution의 코팅횟수가 증가함에 따라 후막의 미세기공은 감소하고 더욱 치밀해짐을 관찰할 수 있다.



<그림4> Solution의 코팅횟수에 따른 다층 후막의 표면 및 단면의 SEM

그림5는 Solution의 코팅횟수에 따른 PZT 다층 후막의 유전상수와 유전손실을 나타낸 결과이다. PZT 다층 후막의 유전상수는 Solution의 코팅횟수가 증가함에 따라 점차 증가하여 Solution의 6회 코팅시 670으로 최대값을 나타내었으며, 유전손실은 약 3% 내외로 Solution의 영향을 받지 않음 관찰할 수 있다. 이러한 시편의 유전상수는 앞서 측정한 XRD의 X-선 회절 분석과 SEM을 이용한 미세구조 관찰에서 확인된 경우와 같이 Solution의 코팅횟수가 증가함에 따라 시편 내 존재하는 기공의 분포가 작아지고 치밀해져 이로 인해 유전상수 또한 증가하는 것으로 사료된다.



<그림5> Solution의 코팅횟수에 따른 다층 후막의 유전상수 및 유전손실

3. 결 론

본 연구에서는 Sol-gel법을 이용하여 PZT Powder와 Solution을 제조한 후, Screen printing법으로 후막을 제작하였고, Spin coating법을 이용하여 후막 위에 전구체 용액을 침투시켰다. 그리고 전구체 용액의 코팅횟수에 따른 다층 후막의 구조적 특성을 관찰하였다. PZT 다층 후막의 X-ray 회절 분석결과, 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 PZT(30/70) 박막이 PZT(70/30)후막에 침투되어 점차 치밀해지고, 성장함으로써 PZT(30/70)박막의 정방정계 구조가 나타남을 관찰할 수 있었다. 시편의 미세구조는 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 후막에 분포하고 있는 미세한 기공이 전구체 용액의 침투에 의해 후막 시편내의 치밀성이 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 후막의 치밀성 증대는 전기적 특성인 유전상수에 영향을 주어 전구체 용액의 6회 코팅시 670으로 최대값을 나타내었고, 유전손실은 약 3% 내외로 변화가 없었다. 이와 같이 PZT전구체 용액의 코팅에 의한 PZT 후막의 치밀성 증대는 PZT 후막의 전기적 특성 향상에 중요한 영향을 미치는 것이 관찰되었다.

[감사의 글]

This work has been supported by KESRI (R-2004-B-124), which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy)

[참 고 문 헌]

[1] J.F.Scott and C. Araujo, Science 264, 1400(1989)
[2] C. A. Araujo, L. D. McMillan, B. M. Melnick, J. D. Cuchjaro and J. F. Scott, Ferroelectrics 104, 241(1990)
[3] Y. Xu, Ferroelectrics Materials and Their Applications(North-Holland Elsevier Science,1991)
[4] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Mlal, E. Joseph, and M. Collet, Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, (2002)
[5] L. Simon. Le Dren, and P. Gonnard : J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 21(2001), pp. 1441
[6] J. F. Fenandez, E. Nieto, J. of Materials Science Vol. 30(1995) p. 5399