

## Solution 코팅에 따른 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 후막의 강유전 특성

박상만, 이성갑, 노현지, 이영희\*, 배선기\*\*  
 경상대학교, 광운대학교\*, 인천대학교\*\*

### Ferroelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thick Films with Solution Coatings

Sang-Man Park, Sung-Gap Lee, Hyun-Ji Noh, Young-Hie Lee\*, Seon-Gi Bae\*\*  
 Gyeongsang Nat'l Univ., Kwangwoon Univ.\*, Inchun Univ.\*\*

**Abstract :** The influence of the concentration of precursor solution and the number of solution coatings on the densification of the Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT) thick films was studied. PZT powder and PZT precursor solution were prepared by sol-gel method and PZT thick films were fabricated by the screen-printing method on the alumina substrates. The powder and solution of composition were PZT(70/30) and PZT(30/70), respectively. The coating and drying procedure was repeated 4 times. And then the PZT precursor solution was spin-coated on the PZT thick films. A concentration of a coating solution was 0.5 to 2.0 mol/L[M] and the number of coating was repeated from 0 to 6. The relative dielectric constant of the PZT thick film was increased with increasing the number of solution coatings and the thick films with 1.5M, 6-time coated showed the 698. The remanent polarization of the 1.5M, 6-time coated PZT thick films was 38.3 μC/cm<sup>2</sup>.

**Key Words :** PZT, sol-gel, thick films, densification, ferroelectric

#### 1. 서 론

강유전체인 PZT는 페로브스카이트 구조를 가지며 큐리온도 이상에서는 중심 대칭성을 나타내는 상유전체가 된다. 상전이에 의해 자발 분극이 형성되며, 이때의 쌍극자에 의해 외부에서 전계를 제거하여도 잔류분극이 존재한다. 이 이력특성을 이용한 반도체 소자로 전원을 끊어주어도 정보가 소멸되지 않는 비휘발성 기억소자(FRAM)로서 이용하고자 하는 연구가 계속 진행되고 있다[1]. 소형화와 제작의 용이성을 위해서는 후막의 제작이 필수적이며, screen-printing법으로 제작된 후막은 박막의 제작과 패턴 형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 적고, 높은 재현성과 낮은 제조단가의 장점을 가진다[2]. 그러나 후막시편의 제작을 위하여 세라믹 분말과 많은 양의 고분자 물질을 혼합하여 paste화 시키는 공정으로 인하여 소결과정 중에 치밀화의 한계가 생긴다.

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 PZT(70/30) 후막 위에 솔-젤법으로 합성한 PZT(30/70) 전구체 용액을 스프인 코팅하여 후막 시편을 제작하고자 하며, 이때 전구체 용액의 농도와 코팅횟수의 변화에 따른 강유전 특성의 변화를 조사하고자 한다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 강유전체 PZT(70/30) 분말을 솔-젤법으로 제작을 하였다. 먼저 Pb acetate trihydrate와 2-methoxyethanol (2-MOE) 의 혼합 용액을 125 °C에서 완전 용해시켜 수분을 제거하였으며, 여기에 2-MOE에 용해시킨 Zr propoxide과 Ti iso-propoxide를 첨가하여 혼합 용액을 제작하였다. 그 후, 용액의 안정화와 가수분해를 위해 2-MOE와 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 젤화 반응시켜 제조 하였다. 코팅에 사용한 전구체 용액 또한 솔-젤법을 이용하여 제작

하였다. Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 전구체 용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지 Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M로 각각 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수와 HNO<sub>3</sub>을 등량 첨가하여 코팅 용액으로 사용하였다. 이상의 방법으로 제작한 PZT 분말을 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 형성시킨 고순도 알루미늄 기판 위에 screen printing법으로 4회 코팅한 PZT 후막은 1050 °C에서 10분간 소결하였다. 소결시킨 시편은 스프인 코팅법을 이용하여 농도가 다른 코팅용액을 2000 rpm에서 30초간 코팅하였다. 제작한 시편의 전구체 용액의 농도와 코팅횟수는 표 1에 나타내었다. 전구체 용액의 코팅을 마친 시편은 650 °C에서 1시간 동안 직접압입법으로 소결하여 PZT 후막 시편을 제작하였다.

제작한 시편은 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 의한 치밀화 정도가 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 PZT 시편에 상부전극을 형성시킨 후, 100 °C에서 직류 30 kV/cm의 전계를 인가하여 분극처리를 하였다. 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였다.

코팅횟수[회]	농도[mol/L]			
	0.5	1.0	1.5	2.0
0	○	○	×	×
2	○	○	×	×
4	○	○	×	×
6	○	○	○	○

표.1. 전구체 용액의 코팅조건.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 농도와 코팅 횟수에 따른 1kHz에서의 PZT 후막의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 전구체 용액의 코팅 횟수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 코팅횟수가 증가함에 따라 전구체 용액이 후막의

기공 사이에 침투됨에 따라 미세기공이 감소하였으며, 또한 입자간의 접촉 면적이 증가하여 강유전성 결정립 크기가 증가하였기 때문에 판단된다. 그러나 전구체 용액의 농도에 따른 유전율은 2.0M의 전구체 용액을 6회 코팅한 시편보다 1.5M, 6회 코팅한 시편이 698로서 가장 높은 값을 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 높은 전구체 용액의 점도로 인하여 후막 내부까지 전구체 용액이 침투하지 못하여 잔존하고 있는 기공으로 인한 것으로 판단된다.

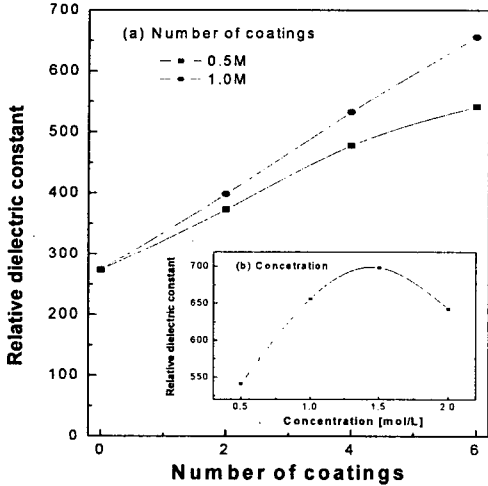


그림 1. PZT 후막의 1kHz에서의 유전상수

그림 2는 농도와 코팅 횟수에 따른 1kHz에서의 PZT 후막의 유전손실을 나타낸 것이다. 유전손실 특성은 농도가 낮은 전구체 용액을 코팅하였을 때 다른 시편에 비해 높은 값을 가지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 농도가 낮은 전구체 용액을 코팅을 하여도 거대 기공은 여전히 분포하기 때문에 사료된다. 전구체 용액의 농도가 높아질수록 유전손실은 낮아져 1.5M의 전구체 용액을 6회 코팅을 가한 시편이 1.5%로 가장 작은 값을 나타내고 있으며, 2.0M의 농도로 코팅한 시편은 1.5M보다 다소 높은 값을 나타내고 있다. 이는 1.5M의 전구체 용액을 코팅한 시편이 가장 치밀해 기공이 가장 적게 분포하여 낮은 유전손실을 나타내는 것으로 사료된다.

그림 3은 농도와 코팅 횟수에 따른 잔류분극을 나타낸 그래프이다. 전구체 용액의 농도가 0.5M과 1.0M일 때

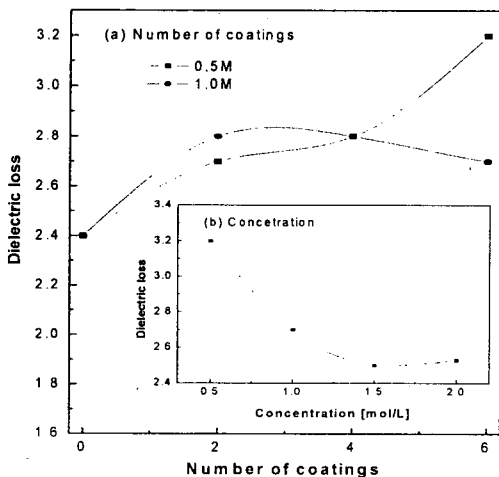


그림 2. PZT 후막의 1kHz에서의 유전손실

코팅횟수가 증가함에 따라서 잔류분극은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 전구체 용액의 코팅으로 인하여 소극전계를 일으키는 기공이 감소였기 때문에 생각된다. 그러나 농도 변화에 따른 잔류분극은 농도가 증가할수록 증가하지만 1.5M의 전구체 용액으로 코팅한 시편이 2.0M의 농도로 코팅한 시편보다 높은 38.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  을 나타내었다. 이는 전구체 용액의 농도가 높아 후막 내부의 기공이 잔존하여 잔류분극의 특성이 낮아지는 것으로 사료된다.

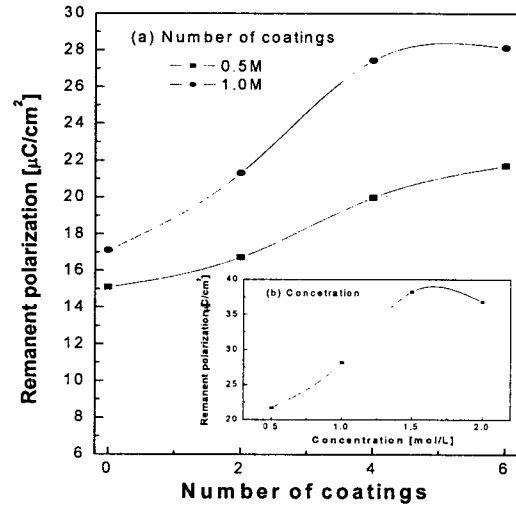


그림 3. PZT 후막의 잔류분극

#### 4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(70/30) 분말과 PZT(30/70) 전구체 용액을 제조한 후, 스크린 프린팅법과 스핀 코팅법으로 PZT 후막 시편을 제작하였다. 유전상수는 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하였으며, 농도에 따른 유전상수는 1.5M의 전구체 용액으로 6회 코팅한 시편이 698로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 유전손실은 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 감소하였으며, 농도에 따른 유전손실은 1.5M에서 1.5%로 가장 작은 값을 나타내었다. 강유전 특성으로 잔류분극은 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 특성이 개선되었으며, 1.5M의 전구체 용액을 6회 코팅 시 잔류분극은 38.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  로 가장 양호한 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

This work has been supported by KESRI (R-2004-B-124), which is funded by MCIE(Mistry of commerce, industry and energy). Mr. Park is grateful to the second stage of BK21 program for supporting a Fellowship.

#### 참고 문헌

- [1] J. C. Kim, Y. K. Baek, "Characteristics of Ferroelectric Thin Film for Semiconductor Device Application", Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 7, No. 1.(1994)
- [2] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, G.E. Jabbour. "Fabrication of bulk hetefojunction plastic solar cells by screen printing" Applied Physics letters, Vol. 79, No. 18, P2996.