

## Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> 후막의 강유전 특성에 전구체 용액의 코팅요소가 미치는 영향

### Influence of Precursor Solution Coating Parameters on Ferroelectric Properties of Pb(Zr<sub>0.7</sub>,Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> Thick Films

박상만<sup>1</sup>, 윤상은<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>  
(Sang-Man Park<sup>1</sup>, Sang-Eun Yun<sup>1</sup>, and Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>)

#### 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 composition of powder and precursor solution were PZT(70/30) and PZT(30/70), respectively. 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 XRD patterns of all PZT thick films showed typical perovskite polycrystalline structure. The porosity of the thick films was decreased with increasing the number of coatings and 6-time coated films with 1.5 M showed the dense microstructure and thickness of about 60 μm. The relative dielectric constant of the PZT thick film was increased with increasing the number of solution coatings and the thick films with 1.5 M, 6-time coated showed the 698. The remanent polarization of the 1.5 M and 6-time coated PZT thick films was 38.3 μC/cm<sup>2</sup>.

**Key Words** : Densification, Precursor solution, Concentration, Thick films, Screen-printing, Spin-coating

#### 1. 서론

강유전체인 PZT는 페로브스카이트 구조를 가지며 큐리온도 이상에서는 중심 대칭성을 나타내는 상유전체인 입방정 구조가 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]. FRAM은 빠른 동작 속도, 3 V 또는

5V의 낮은 동작 전압, 데이터 읽기/쓰기 반복 횟수 1조회 이상 가능한 뛰어난 동작 특성을 갖는다. 특히 저소비 전력과 소형화 실현이 최대 과제인 차세대 휴대 정보통신기기의 메모리로서, 그 특성 개발이 주목된다[2,3]. 또한 강유전체는 다른 유전 물질에 비해 높은 유전 상수를 가지므로 DRAM capacitor의 절연막으로도 응용할 수 있으며, 이외에도 센서 및 역휴에이터 등 많은 분야에서 활용되고 있다[1].

이와 같이 페로브스카이트 구조의 PZT 세라믹스는 유전성과 강유전성, 그리고 압전특성이 우수한 전자재료이다. 소형화와 제작의 용이성을 위해서는 후막의 제작이 필수적이며 screen-printing법으로 제작된 후막은 박막의 제작과 패턴형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 적고, 높은 재현성과 낮은 제조단가의 장점을 가진다[4]. 그러나 후막시

1. 경상대학교 공학연구원 세라믹공학과, i-cube 사업단 (경남 진주시 가좌동 900)

a. Corresponding Author : lsgap@gnu.ac.kr

접수일자 : 2006. 9. 6

1차 심사 : 2006. 10. 16

심사완료 : 2006. 10. 24

편의 제작을 위하여 세라믹 분말과 많은 양의 고분자 물질을 혼합하여 paste화 시키는 공정으로 인하여 소결과정 중에 치밀화의 한계가 생긴다. 이때문에 bulk 세라믹스에 비해 낮은 전기적 특성을 갖는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 paste의 농도를 조절하거나 건조과정에서 압력을 가하는 방법을 사용하였다. 하지만 이러한 방법들은 기공을 크게 감소시키지 못하여 근본적으로 치밀화를 이루지는 못하였다[5,6].

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 스펀 코팅하여 시편을 제작하고자 하며, 이때 전구체 용액의 농도와 코팅횟수의 변화에 따른 구조적 특성 및 강유전 특성의 변화를 조사하고자 한다.

## 2. 실험

본 실험에서는 강유전체  $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$  분말을 솔-젤법으로 제작을 하였으며, 기본 원료로 Pb-acetate trihydrate, Zr n-propoxide, Ti isopoxide를 사용하였고 용매로는 2-methoxyethanol를 사용하였다. 먼저 Pb acetate와 2-methoxyethanol의 혼합 용액을 125 °C에서 완전 용해시켜 수분을 제거하였으며, 여기에 2-methoxyethanol에 용해시킨 Zr-과 Ti-를 첨가하여 혼합 용액을 제작하였다. 그 후, 용액의 안정화와 가수분해를 위해 2-methoxyethanol과  $H_2O$ 를 첨가하여 젤화 반응시켰으며, 이를 100 °C에서 12시간 동안 완전건조를 시킨 후, 850 °C에서 2시간 동안 하소하였다. 코팅에 사용한 전구체 용액 또한 솔-젤법을 이용하여 제작하였다.  $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  전구체 용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지  $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M로 각각 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수와  $HNO_3$ 을 등량 첨가하였다. 이와 같이 제작한  $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  전구체 용액은 밀폐된 시약병에서 24시간 동안 에이징 시킨 후 코팅 용액으로 사용하였다. 이상의 방법으로 제작한 PZT 분말을 organic vehicle(Ferro B75001)과 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 형성시킨 고순도 알루미늄이나 기판 위에 screen printing법을 이용하여 4회 코팅한 PZT 후막은 1050 °C에서 10분간 소결

표 1. 전구체 용액의 코팅조건.

Table 1. Coating condition of precursor solution.

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

하였다. 소결 시 Pb의 휘발을 보상하기 위해 기본 조성식에 파잉의 10 mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편은 스펀 코팅법을 이용하여 농도가 다른  $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  coating solution을 2000 rpm에서 30초간 코팅하였다. 제작한 시편의 전구체 용액의 농도와 코팅횟수는 표 1에 자세하게 나타내었다. 전구체 용액의 코팅을 마친 시편은 650 °C로 가열된 전기로 내에 바로 삽입하여 소결하는 직접삽입법으로 1시간동안 소결하고 하여 PZT 후막 시편을 제작하였다. 이때 조성이 다른 PZT(70/30)후막과 PZT(70/30)전구체 용액을 사용한 이유는 능면체정계와 정방정계를 가지는 각기 다른 조성을 사용함으로써 분극방향을 14가지로 증가시켜 강유전 특성을 향상시킴에 있다.

제작한 시편은 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 전자현미경을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였으며, PZT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray회절 분석을 하였다. PZT 후막의 solution에 의한 조성의 변화를 관찰하기 위해 EDS 성분분석을 하였으며, 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 의한 치밀화 정도가 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 PZT 시편에 screen printing법으로 Ag paste를 코팅하여 상부전극을 형성시킨 후, 100 °C에서 15분간 직류 30 kV/cm의 전계를 인가하여 분극처리를 하였다. 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 농도와 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 분석 결과이다. 농도와 코팅횟수에 관계없이 모든 시편에서 전형적인 능면체정계의 다결정성 perovskite 구조를 나타내고 있다. PbO 결핍으로 인한 pyrochlore상의 생성은 관찰할 수 없었으며, 전구체 용액의 코팅에 의한 이차상이 생성

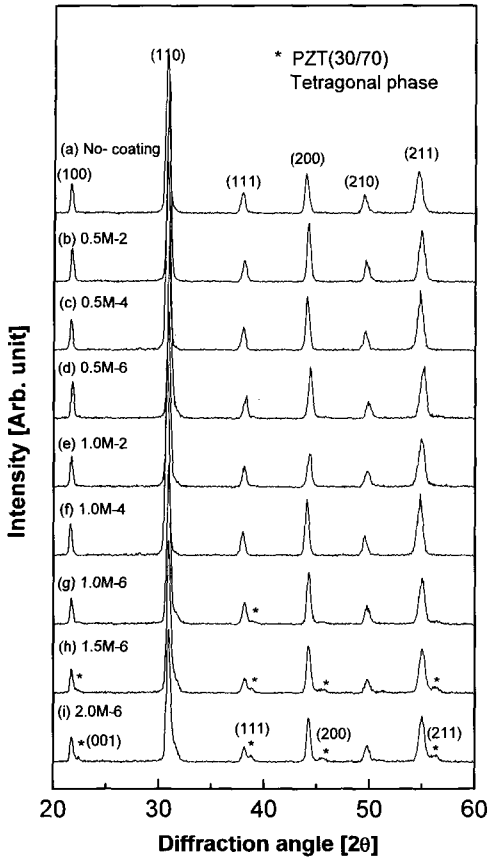


그림 1. 전구체 용액의 코팅 조건에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the PZT thick films as a function of coating conditions of precursor solution.

되는 것을 관찰할 수 있다. 0.5 M에서는 코팅횟수가 증가함에 따라서 회절패턴의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있다. 이는 전구체 용액의 농도가 낮고 코팅횟수가 최대 6회로 적기 때문에 X-선이 후막 상부에 형성된 박막을 투과하였기 때문으로 사료된다. 1.0 M의 전구체 용액을 코팅한 후막은 코팅횟수가 4회까지는 1.5 M과 마찬가지로 전구체 용액의 코팅으로 인한 박막의 피크를 관찰할 수 없다. 하지만 전구체 용액을 6회 코팅한 시편은 약  $2\theta = 39^\circ$ 에서 이차상의 피크를 관찰할 수 있다. 농도가 더 높은 1.5 M과 2.0 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 시편은  $2\theta = 22.5^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 56^\circ$ 에서 피크의 분리를 관찰할 수 있다. 이들 피크는 정방정계의 perovskite 구조를 나타내고 있으며, 이는 전구

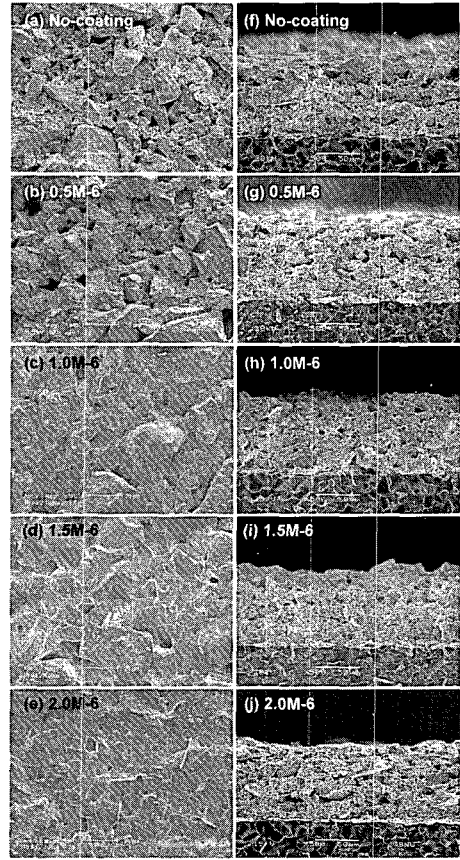


그림 2. 전구체 용액의 코팅 조건에 따른 PZT 후막의 표면과 단면의 SEM 미세구조.

Fig. 2. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the PZT thick films as a function of coating condition of precursor solution.

체 용액의 농도가 낮고, 코팅횟수가 적을 때는 전구체 용액으로 인한 박막의 피크를 관찰할 수 없으며, 농도가 높고 코팅횟수가 많을 때에는 전구체 용액의 코팅으로 인한 박막의 피크를 관찰할 수 있는 것으로 판단된다[7].

그림 2는 농도와 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 전구체 용액을 코팅하지 않은 시편의 경우, 일반적인 스크린 프린팅법으로 제작한 후막 시편에서 나타나는 작은 입자 크기와 많은 기공이 분포하고 있는 미세구조를 나타내었다. 그러나 전구체 용액이 0.5 M일 때 코팅 횟수가 증가함에 따라 작은 기공들은 점차 제거되며, 입자의 크기는 증가하는 특성

을 나타내었다. 이는 코팅 용액이 입자 사이에 침투하여 입자간의 결합을 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 그러나 전구체 용액의 농도를 1.0 M 이상으로 6회 코팅시킨 시편의 경우 전구체 용액으로 인한 박막이 표면에 차츰 코팅되는 것을 관찰할 수 있으며, 2.0 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 시편의 경우는 전구체 용액을 코팅하지 않은 시편에서 관찰할 수 있는 거친 입자들을 관찰할 수 없는 것을 알 수 있다. 이는 농도와 코팅횟수가 증가할수록 전구체 용액의 코팅으로 표면에 이루는 박막의 두께가 증가되는 것으로 판단된다. 단면을 살펴보면 전구체 용액의 농도와 코팅횟수가 증가함에 따라 표면과 마찬가지로 치밀해지는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 2.0 M의 전구체 용액을 코팅한 시편의 경우는 용액의 높은 점도로 인하여 후막내부까지 용액이 침투를 하지 못하여 다른 시편에 비하여 치밀하지 못한 구조를 나타내고 있다. 전구체 용액의 농도와 코팅에 따른 두께변화는 거의 없는 것으로 관찰되며, 후막의 평균두께는 약 60  $\mu\text{m}$ 임을 관찰할 수 있다.

그림 3은 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 EDS 성분분석을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 전구체 용액의 코팅으로 인한 조성의 변화를 관찰할 수 있으며, 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 관계없이 Pb의 mol%는 50 %내외의 일정한 값을 가지고 있으며, 이는 열처리 과정에서 Pb의 휘발이 과잉으로 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 코팅을 하지 않은 시편의 Zr/Ti는 70/30로 분말의 조성을 나타내고 있으며, 전구체 용액을 코팅함에 따라서 전구체 용액의 조성(30/70)으로 mol비가 차츰 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 농도에 따른 조성변화를 살펴보면 농도가 증가할수록 Ti의 mol%가 증가 하는 것을 관찰할 수 있으며, 전구체 용액의 농도가 약 1.5 M일 때 Zr:Ti비가 1:1에 가까워지는 것을 관찰할 수 있다. 전구체 용액의 농도가 2.0 M일 때는 전구체 용액의 조성에 가까워지는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 앞서 그림 2의 미세구조의 표면에서 관찰할 수 있듯이 농도가 높은 전구체 용액의 코팅으로 인해 생성된 박막이 표면을 완전히 덮고 있기 때문으로 사료된다.

그림 4는 농도와 코팅 횟수에 따른 1 kHz에서의 PZT 후막의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 전구체 용액의 코팅 횟수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅횟수가 증가함에 따라

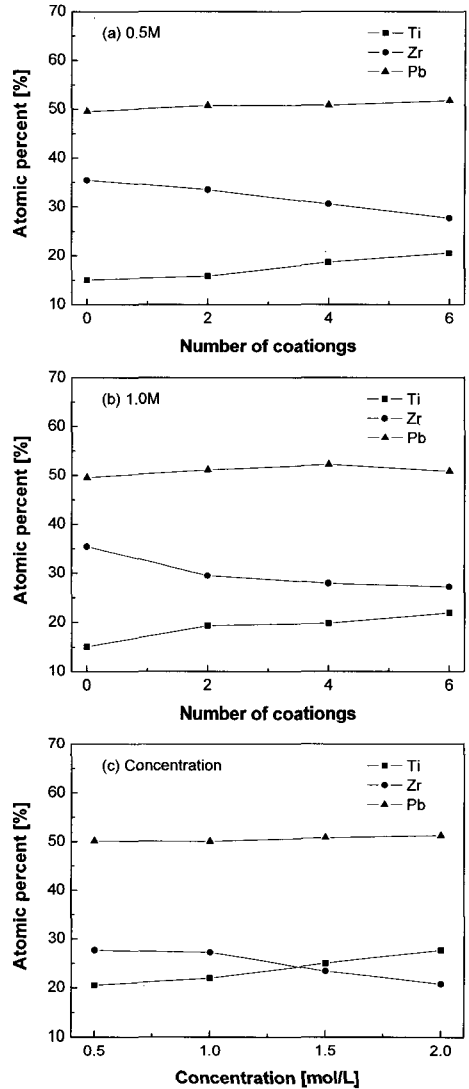


그림 3. 전구체 용액의 코팅조건에 따른 PZT 후막의 EDS 성분분석.

Fig. 3. EDS component analysis of the PZT thick films as a function of coating condition of precursor solution.

전구체 용액이 후막의 기공 사이에 침투됨에 따라 미세기공이 감소하였으며, 또한 입자간의 접촉 면적이 증가하여 강유전성 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 전구체 용액의 농도에 따른 유전율은 2.0 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 시편보다 1.5 M, 6회 코팅한 시편이 698로서 가장 높은 값을 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있다.

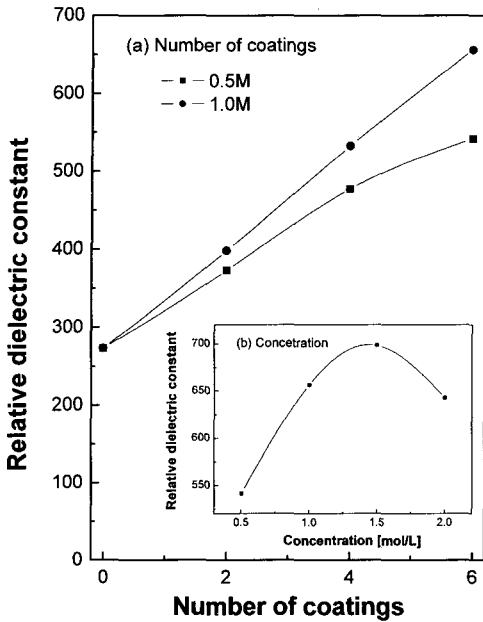


그림 4. 전구체 용액의 코팅조건에 따른 PZT 후막의 1 kHz에서의 유전상수[a: 코팅횟수에 따른 유전율, b: 농도에 따른 유전율].

Fig. 4. Relative dielectric constant at 1 kHz of PZT thick films as a function of coating condition of precursor solution. [a: Relative dielectric constant with number of coatings, b: Relative dielectric constant with concentration]

이는 앞서 그림 2의 미세구조의 단면에서 보았듯이, 높은 전구체 용액의 점도로 인하여 후막 내부까지 전구체 용액이 침투하지 못하고, 이로 인해 잔존하고 있는 기공으로 유전상수가 다소 낮아지는 것으로 판단된다. 그리고 그림 3의 EDS 성분 분석에서 전구체 용액의 농도가 약 1.5 M에서 6회 코팅한 시편이 PZT계에서 가장 우수한 성질을 나타내는 조성변태 상경계의 조성에 가장 근접하기 때문으로 사료된다.

그림 5는 농도와 코팅 횟수에 따른 1 kHz에서의 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 때문으로 사료된다. 전구체 용액의 농도가 높아질수록 유전손실은 낮아져 1.5 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 시편이 2.5 %로 가장 작은 값을 나타내고 있으며,

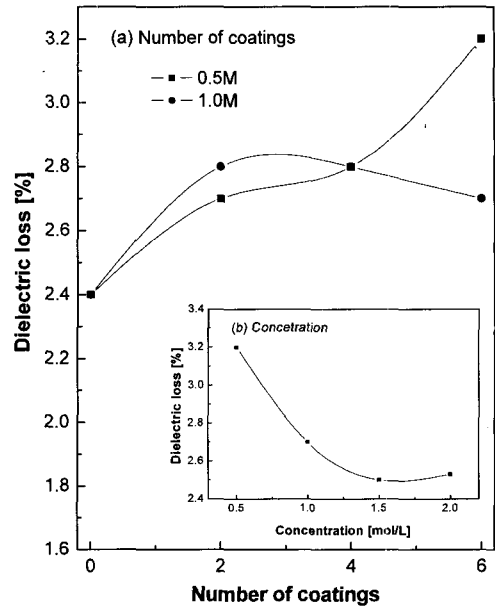


그림 5. 전구체 용액의 코팅조건에 따른 PZT 후막의 1 kHz에서의 유전손실[a: 코팅횟수에 따른 유전손실, b: 농도에 따른 유전손실].

Fig. 5. Dielectric loss at 1 kHz of PZT thick films as a function of coating condition of precursor solution. [a: dielectric loss with number of coatings, b: dielectric loss with concentration]

2.0 M의 농도로 코팅한 시편은 1.5 M보다 다소 높은 값을 나타내고 있다. 이는 그림 2의 미세구조에서 관찰하였듯이 1.5 M의 전구체 용액을 코팅한 시편이 가장 치밀해 기공이 가장 적게 분포하여 낮은 유전손실을 나타내는 것으로 사료된다.

그림 6은 농도와 코팅 횟수에 따른 잔류분극을 나타낸 그래프이며, 그림 7은 1.5 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 후막의 이력곡선을 나타낸 것이다. 전구체 용액의 농도가 0.5 M과 1.0 M일 때 코팅횟수가 증가함에 따라서 잔류분극은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 전구체 용액의 코팅으로 인하여 소극전계를 일으키는 기공이 감소였기 때문으로 생각된다[8]. 그러나 농도 변화에 따른 잔류분극은 농도가 증가할수록 증가하지만 1.5 M의 전구체 용액으로 코팅한 시편이 2.0 M의 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.

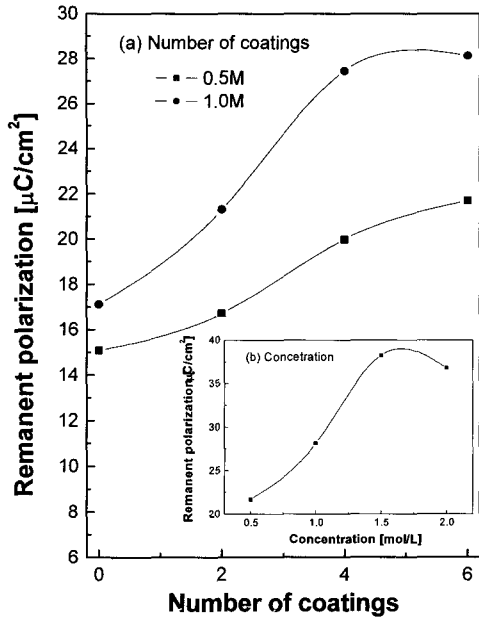


그림 6. 전구체 용액의 코팅조건에 따른 PZT 후막의 잔류분극.

Fig. 6. Remanent polarization of PZT thick films as a function of coating condition of precursor solution.

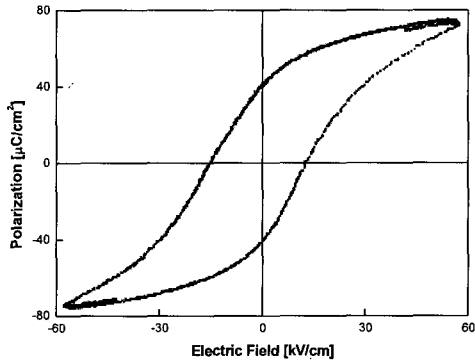


그림 7. 1.5 M의 전구체 용액을 6회 코팅한 PZT 후막의 P-E 이력곡선.

Fig. 7. P-E Hysteresis loop of 6-time coated PZT thick films with 1.5 M precursor solution.

#### 4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(70/30) 분말과 PZT(30/70) 전구체 용액을 제조한 후, 스크

린 프린팅법으로 후막을 제작하고 스핀 코팅법으로 전구체 용액을 코팅을 하여 PZT 후막 시편을 제작하였으며, 전구체 용액의 농도와 코팅 횟수에 따른 구조적 특성과 강유전 특성을 관찰하였다.

1. 전구체 용액의 코팅으로 생성된 박막으로 인한 정방정계의 결정상이 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며, 낮은 농도와 코팅횟수에서는 피크의 변화는 관찰되지 않았다.
2. 전구체 용액의 농도와 코팅횟수가 증가함에 따라 미세구조는 용액의 침투로 인하여 기공이 감소하고 치밀해지는 경향을 보였으며, 농도가 2.0 M에서는 높은 농도로 인한 점도로 기공이 잔존하는 것을 관찰할 수 있었다. 평균 시편의 두께는 약 60  $\mu\text{m}$  이었다.
3. 전구체 용액의 코팅으로 인한 PZT 후막의 조성의 변화를 관찰할 수 있었으며, 코팅횟수가 증가함에 따라 Zr의 mol비는 감소하고, Ti의 mol비는 증가하였다.
4. 유전상수는 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하였으며, 농도에 따른 유전상수는 1.5 M의 전구체 용액으로 6회 코팅한 시편이 698로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 유전손실은 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 감소하였으며, 농도에 따른 유전손실은 1.5 M에서 1.5 %로 가장 작은 값을 나타내었다.
5. 강유전 특성으로 잔류분극은 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 특성이 개선되었으며, 1.5 M의 전구체 용액을 6회 코팅 시 잔류분극은 38.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  로 가장 양호한 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", Science, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [2] Sanchez, L. E., Naik, I. K., Watanabe, S. H., Leybovich, I. S., "Process technology developments for GaAs ferroelectric nonvolatile memory", Integrated Ferroelectrics, Vol. 2, p. 231, 1992.
- [3] S. Sinharoy, H. buhay, D. R. Lampe, and M. H. Francombe, "Intergration of ferroelectric thin films into nonvolatile memories", J. Vac. Sci. Technol. A., Vol. 10, No. 4, p. 1554, 1992.

- [4] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing", *Applied Physics letters*, Vol. 79, No. 18, p. 2996, 2001.
- [5] L. Simon, Le Dren, and P. Gonnard, "PZT and PT screen printed thick films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, p. 1441, 2001.
- [6] J. F. Fernandez and E. Nieto, "Processing and microstructure of porous and dense PZT thick films of  $Al_2O_3$ ", *J. of Materials Science*, Vol. 30, p. 5399, 1995.
- [7] G. H. Lee and K. C. Kang, "Ceramic Eng. for Dielectric", *Dae Kwang*, p. 189, 2002.
- [8] K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, p. 82, 1973.