

프레스 압력 변화에 따른 PZT 후막의 전기적 특성

강정민, 조현무, 이성갑, 이상현*, 박상만
서남대학교, *선문대학교

The electric properites of PZT thick film by pressure variation

Kang Jeong-Min, Cho Hyun-Moo, Lee Sung-Gap, Lee Sang-Heon*, Park Sang-Man
Seonam Univ.*Sunmoon Univ.

Abstract - $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ powder were prepared by the sol-gel method using a solution of Pb-acetate, Zr n-propoxide and Ti iso-propoxide. PZT thick film were fabricated by the screen printing method, and the structural and ferroelectric properties asafunting of the sintering temperature were studied. PZT film thickness, obtained by four screen printing, was approximately 110-120 μ m. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the PZT thick film sintered at 1050 $^{\circ}C$ were approximately 676 and 1.4%, respectively.

1. 서 론

대표적인 ABO₃ 강유전체 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 세라믹스는 Zr과 Ti의 구성비에 의해 그 특성이 현저하게 변화하며, 능면정계와 정방정계가 혼재하는 조성변태 상경계 (Morphotropic Phase Boundary:MPB) 부근에서 가장 뛰어난 유전성, 초전성, 압전성을 가지는 기능성 재료이다. 최근 능면정계와 정방정계 이중층으로 제작하여 전기적 특성을 이용하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.[1] 이러한 우수한 전기적 특성을 이용하여 FeRAM, 압전소자, 적외선 검출기 등으로의 개발 및 응용이 활발히 진행되고 있다.[2-3]

그러나 sputtering과 같은 박막제조 방법은 제조 공정이 복잡하며 다수의 결함이 발생 할 수 있는 점과 많은 시간이 요구되는 단점을 가지고 있다. 또한 벌크는 제조 공정의 단순화와 제조시 균일한 특성을 나타내지만 제조 원가가 높은 단점이 있다. 그러나 후막의 경우 박막의 장점인 저전압과 고주파 반도체 집적회로에 직·간접적으로 적용할 수 있으며, 벌크 소자에 근접한 특성을 나타낼 수 있다. 또한 저렴한 제조 원가와 간단한 제조 공정이라는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT 분말을 제조하고 screen printing을 이용하여 후막을 제조하고 printing 후 프레스 가압에 따른 이중층 후막의 전기적 인 특성에 관하여 조사하였다.

2. 실 험

본 실험에서는 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 분말과 $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 을 제조하기 위하여 sol-gel법을 이용하여 각각의 분말을 합성하였다. 실험은 특급시약을 사용하여 전자 천평으로 정확히 평량한 Pb acetate와 10배의 2MOE를 Hot stirrer를 이용하여 120 $^{\circ}C$ 에서 유지하며 2시간 동안 교반을 시켜

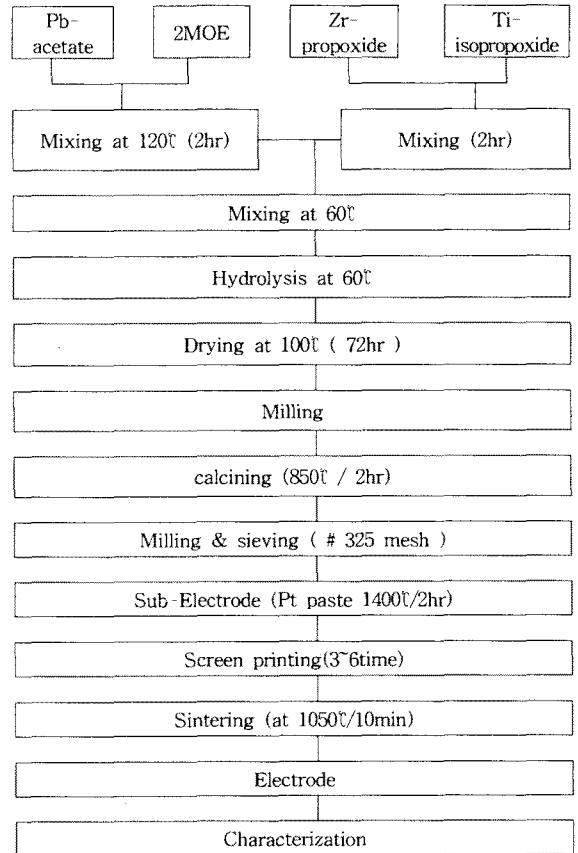


그림 1. $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 후막의 제조공정도

Fig 1. Flowchart for the preparation of $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ thick film.

완전용해를 시킨 후 60 $^{\circ}C$ 까지 자연냉각을 시켜 유지하였다. 한편, 0.4Zr-acetate, 0.6Ti-isopropoxide, 2MOE를 첨가하여 상온에서 2시간 동안 충분히 교반을 시켰으며, 이와 함께 2MOE와 14배의 H₂O도 상온에서 2시간 동안 교반을 하였다. Pb acetate와 10배의 2MOE의 교반 온도가 60 $^{\circ}C$ 가 되었을 때 충분히 교반된 Zr-acetate, Ti-isopropoxide, 2MOE를 주입하였다. 주입 2시간 후 gel화를 진행시키기 위하여 교반된 2MOE와 14배의 H₂O를 서서히 주입하였다. gel화가 완료된 후 100 $^{\circ}C$ 오븐에서 72시간 유지시켜 완전 건조를 시켰다. 건조된 분

말은 유발을 이용하여 분쇄한 후, 알루미나 도가니에 넣어 850℃에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소가 끝난 분말은 재분쇄한 후 325mesh로 체가름 하였다. 한편 하부 전극을 형성하기 위하여 알루미나 기판위에 실크스크린을 이용하여 Pt전극을 도포하고 1400℃에서 2시간 열처리를 하여 두께 약 3μm의 하부 전극층을 제작하였다. 체가름한 분말은 organic vehicle (Ferro B75001)와 planetary mill로 15분간 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부전극을 형성시킨 알루미나 기판 위에 screen printing을 이용하여 6회 코팅 하였다. 제조된 시편은 1050℃에서 10분간 소결하였다.

제조된 분말의 온도변화에 대한 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 DTA열분석을 행하였으며, 분말의 입도 분포를 측정하였다. 가압 변화에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 표면과 측면의 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 120℃ 실리콘 오일에서 30kV/cm으로 분극을 하고, 상온에서의 유전율을 측정하기 위하여 LCR 멀티메타로 C값을 측정하여 유전율을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제조된 $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 분말의 열분석(DTA) 결과이다. 약 854℃에서 부근에서 작은 발열피크는 고상반응으로 인한 PZT상의 형성에 기인된 것으로 사료된다. 이 열분석 결과로부터 제조된 $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 분말의 하소온도를 PZT상이 발생하여 854℃ 이하인 850℃로 설정 하소 하였다.

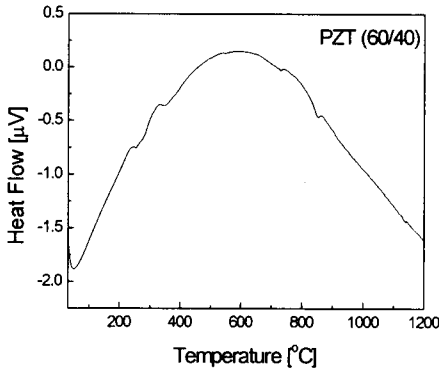


그림 2. $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 분말의 DTA 분석결과
Fig. 2. DTA analysis of $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ powders.

그림 3은 1050℃에서 10분간 소결하여 제조한 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 이중층 후막의 표면과 단면의 미세 구조를 관찰한 결과이다. 평균 결정립의 크기는 약 1~1.4μm의 크기를 나타내었다. 프린팅 횟수가 증가 함에 따라 시편의 기공들은 점차 감소하였다. 모든 시편에서 많은 기공들이 관찰되었으며, 미세한 결정립과 거대한 결정립이 혼재되어 분포된 미세구조를 나타내었다.

그림 4는 상온에서 주파수 변화에 따른 유전상수 값이다. 가압이 될 수록 유전율은 증가하다가 1.0ton/cm²을 기점으로 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 프린팅 시 폴리머와 혼합하여 페이스트 상태에서 코팅을 하게 되는데 소결시 페이스트의 증발이 과잉된 가압에 의하여 증발 경로가 막혀 기공과 유전율의 감소라는 결과를 가져왔다고 보인다. 그림 5에서 상온에서 주

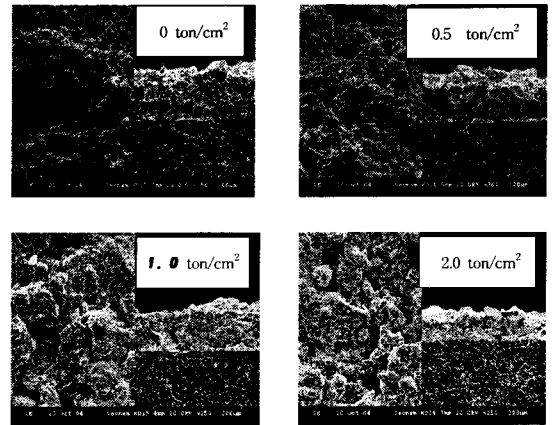


그림 3. $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 가압 변화에 따라 소결한 시편의 미세구조 분석
Fig. 3. SEM structure of $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ thick films sintering with pressure variation.

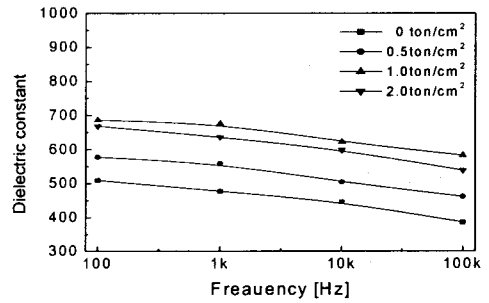


그림 4. 가압에 따른 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 이중층 후막의 유전상수
Fig. 4. The dielectric constant with variation of $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ heterolayered thick film on pressure variation.

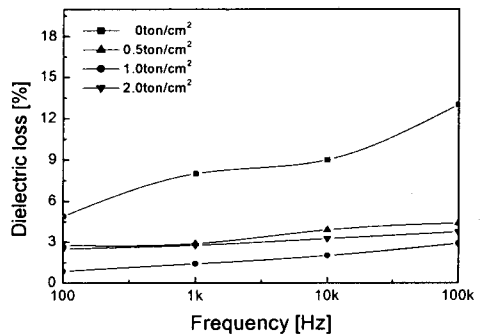


그림 5. 가압에 따른 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 이중층 후막의 유전손실
Fig. 5. The dielectric loss with variation of $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ heterolayered thick film on pressure variation.

파수 변화에 따른 유전 손실율을 측정한 그림이다. 주파수 변화에 따라 약간의 증가하는 경향을 보이지만 가압

에 따라 전반적으로 손실율이 적어짐을 보이고 있는데 1.0ton/cm²이 지나고 나서는 다시 손실율이 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃, Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ 이 종층 후막의 프레스 가압에 따른 전기적인 특성을 알아 보고자 하였다. 또한 후막 제조시 많은 기공들로 하여 유전율 저하와 손실의 증가를 방지하기 위하여 0~2.0ton/cm²를 변화하며 실험하였다. 구조적 특성과 전기적인 특성 측정에서 나타난 결과, 프레스 가압은 1ton/cm² 일 때 가장 좋은 특성을 나타냈으며, 과잉된 가압은 특정 저하의 원인이 된다는 것을 이번 실험에서 나타내었다. 유전률과 손실은 1kHz에서 697, 1.4를 나타내었다.

감사의 글

연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-3004-B-124)주관으로 수행된 과제임.

[참 고 문 헌]

- [1] 이영희, 이성갑, "반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구동향", 대한전기학회지, Vol.46(1), pp369-373, 1997
- [2] "Handbook of Thin Film Technology." McGraw Hill, 1970
- [3] C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Dekker, p.142-151, 1986
- [4] B.Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., Vol. 34, p3242, 1963.