

## PZT BT 이종 박막의 구조적 특성

이상현, 임성수, 이영희\*

선문대학교 전자공학부, 광운대학교 전자재료공학과\*

## Structural Properties of PZT BT Multilayered Films

Sang Heon Lee, Sung-Soo Lim., Young-Hie Lee\*

Department of Electronic Engineering Sun Moon University, Kwangwoon University\*

**Abstract** - Polycrystalline Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub> and BaTiO<sub>3</sub> powder were prepared by sol-gel process. The alumina substrate were sintered at 1400 °C with bottom electrode of Pt for 2 hours. The Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub> / BaTiO<sub>3</sub> multilayered thick films with laminating times were fabricated on alumina substrate by screening printing method. The obtained thick films were sintered at 800 °C with upper electrode of Ag paste for 1 hour. Structural properties of Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub> / BaTiO<sub>3</sub> multilayered thick films were investigated. As a result of the Differential Thermal Analysis(DTA) of Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub>, exothermic peak was observed at around 650 °C. The X-ray diffraction (XRD) patterns indicated that BaTiO<sub>3</sub> and Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub> phases and porosities were formed in the interface of Pb<sub>(Zr<sub>0.5</sub>,Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub></sub> / BaTiO<sub>3</sub> multilayered thick films.

### 1. 서 론

이종층 구조의 후막은 기존의 단일 조성 세라믹 후막에서는 얻을 수 없었던 계면을 형성함으로서 신기능 소자로의 응용이 가능하며, 특히 절연내압 특성을 크게 향상시킨 전력용 절연체재료로, 누설전류특성을 크게 향상시킨 반도체 기억소자의 유전체 재료로, 그리고 유전상수 및 자발분극 특성을 크게 향상시킨 세라믹 커패시터 및 압전변환소자의 응용이 기대된다. 따라서 이종층 구조의 강유전체 박막은 전자재료 세라믹 박막에 있어 핵심 요소기술이라 할 수 있으며, 또한 첨단 신소재 개발 및 산업화에 따른 반도체 및 각종 전자 부품에 있어 국내외 기술 선점화를 이룸으로써 산업, 경제적으로 파급효과가 매우 큰 기반기술이라 할 수 있다. 서로 다른 결정구조 그리고 서로 다른 전기적 특성을 가진 두 가지 종류의 막을 상호 반복하여 적층시킨 이종층 구조(heterolayered structure)의 시편을 제작하고자 하며, 계면에서 발생되는 다양한 구조적, 전기적 현상에 대해 측정, 분석하고, 이를 응용하기 위한 기초연구를 하고자 한다.

### 2. 실험 방법

BT는 Ba-acetate, Ti-isopropoxide 및 acetic acid, 2-MOE 등을 사용하여 Sol-gel 방법에 의해 원료를 그림 1과 같이 제조하였으며, PZT는 Pb-acetate, Zr-acetate, Ti-isopropoxide 및 acetic acid, 2-MOE 등을 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 첨가

하였다. 그 후 60°C에서 가수분해 반응을 시켜 혼합용액을 젤로 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-겔법으로 제조한 원료는 2 °C/mm의 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 알루미나 재질의 유발에서 에탄올을 사용하여 미분쇄를 한 후, 120°C의 oven에서 24 시간동안 건조하였다. 건조된 미분말은 #325 mesh로 체치기를 하였다. 전력용 고유전율 PZT/BaTiO<sub>3</sub> 이종층 강유전체 후막을 제작하기 위해서 기판으로는 10 mm × 10 mm 크기의 알루미나 기판을 사용하였으며, 알루미나 기판 위에 하부전극(Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 무거운 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

BT, PZT 솔-겔법으로 제조된 원료를 하소한 후 XRD 분석을 진행한 결과를 그림 1에 나타내었다. 분석 결과 BT는 강유전상을 나타내고 있으나, PZT 원료 분말은 Zr의 물비가 증가함에 따라 반강유전상이 이루어짐을 알 수 있었다. 알루미나 기판에 Pt 하부 전극을 1400 °C에서 열처리 한 후 유기물 결합제가 혼합된 BT 페이스트를 스크린 프린팅법을 사용하여 10 회 도포하여 소성온도 1250, 1300, 1350 °C에서 각각 소성을 진행하였다. 1300 °C에서 2시간 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 15 회를 도포하여 950, 1000, 1050 °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. BT/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 갖는 후막에 PZT의 조성을 변화시켜 스크린 프린팅법으로 각각 10 회 도포하여 소성을 하였으며 그에 따른 구조적 특성을 고찰하였다. PZT 조성 변화에 따른 PZT 후막 두께는 편차가 많이 발생하였으며, 이는 BT 와 PZT 두 물질이 결정학적 특성에 기인

하는 것으로 판단된다. 또한 하부전극인 Pt 를 열처리한 후 BT를 소성하고 PZT를 다시 소성하면서 하부전극이 BT내부로 확산해 나가는 것도 볼 수 있었다.

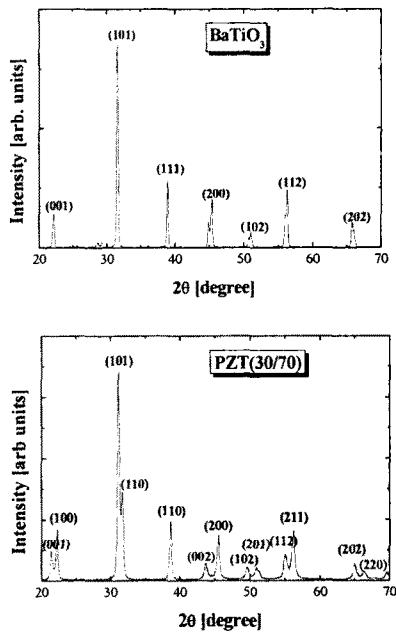


Fig. 1. XRD pattern of PZT/BaTiO<sub>3</sub> multilayered thick films.

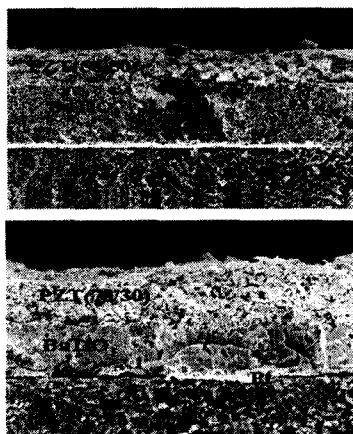


Fig. 2. SEM photographs of PZT/BaTiO<sub>3</sub> multilayered thick films with laminating times

#### 4. 결 론

HT/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조를 갖는 후막에 PZT의 조성을 변화시켜 스크린 프린팅법으로 각각 10 회 도포하여 소성을 하였으며 그에 따른 구조적 특성을 고찰하였다. PZT 조성 변화에 따른 PZT 후막 두께는 편차가 많이 발생하였으며, 이는 BT 와 PZT 두 물질이 결정학적 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 하부전극인 Pt 를 열처리한 후 BT를 소성하고 PZT를 다시 소성하면서 하부전극이 BT 내부로 확산해 나가는 것도 볼 수 있었다. 또한 PZT 후막 두께는 8 ~ 42 μ로 큰 편차를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-124) 주관으로 주행된 과제의 일부임

#### [참 고 문 헌]

- [1] P. N. Peter, R. C. Sick, E. W. Urbon, C. Y. Huang, M. K. Wu, "Observation of enhanced properties in sample of silver oxide doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>", Appl. Phys. Lett., 52, 24, 2066, 1988.
- [2] P. J. Oueph, "Effect of an External Force on Levitation of a Magnet Over a Superconductor", Appl. Phys. A, Vol. 50, pp.361-364, 1990.