(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0115138
(43) 공개일자 2014년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 26/00 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
C23C 24/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0029859
(22) 출원일자 2013년03월20일
심사청구일자 2013년03월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
정대용
서울 종로구 성균관로14길 19, 102 (명륜1가, 리치캐슬)
이정근
경기 시흥시 문화마을로16번길 51-17, (대야동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

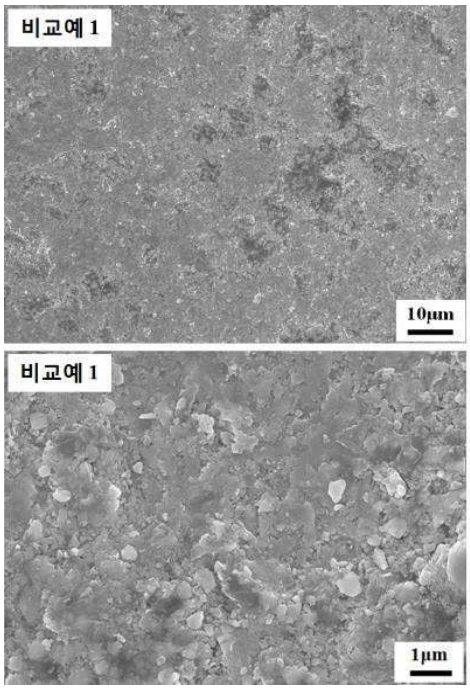
(54) 발명의 명칭 **상온진공분말분사 및 수열합성법을 이용한 다결정 티탄산납 후막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 다결정 티탄산납 후막**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 다결정 티탄산납 후막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 다결정 티탄산납 후막을 제공하는데 있다. 이를 위하여, 본 발명은 산화티타늄(TiO_2) 분말과 산화납(PbO) 분말로부터 티탄산납($PbTiO_3$) 분말을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 티탄산납 분말을 이용하여 원하는 기판 상에 졸-겔법, 상온분

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키는 단계(단계 3); 를 포함하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 다결정 티탄산납 후막은 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성한 후 막을 성장시킴에 따라 고온의 열처리 없이도 결정성이 향상되고 티탄산납 후막의 접착 특성 및 전기적 특성이 향상됨으로써, 제작된 소자의 전기에너지 저장밀도와 신뢰성을 개선함으로써 상기 다결정 막을 이용하여 소자를 제작할 경우 우수한 성능의 박막형 유전체재료, 압전재료, 센서 및 엑츄에이터의 기초소자로 제작할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

이수환

인천 부평구 주부토로146번길 35-5, 101호 (갈산동)

노임준

인천 남구 인하로134번길 25-2, 208호 (용현동, 리치타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	45317-1
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	비균일 핵생성을 이용한 저온에서의 고결정성 세라믹 막의 성장
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화티타늄(TiO_2) 분말과 산화납(PbO) 분말로부터 티탄산납($PbTiO_3$) 분말을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 티탄산납 분말을 이용하여 원하는 기판 상에 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키는 단계(단계 3);

를 포함하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1은 볼밀에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 볼밀 후 건조 및 하소하고 이를 체로 걸러내는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2의 기판은 백금, 금, 은, 니켈, 구리, 티타늄, 마그네슘 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 기판인 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2의 기판은 세라믹 위에 백금, 금, 은, 니켈, 구리, 티타늄, 마그네슘 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 금속을 코팅한 기판인 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2의 코팅은 상온분말분사법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2 이후에 상기 단계 2에서 형성된 핵생성층을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는

다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 열처리는 400 ℃ 내지 800 ℃ 의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 단계 3에서 상기 티탄산납 후막은 졸-겔법, 스퍼터링법 및 수열합성법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 성장시키는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 3에서 상기 티탄산납 후막은 수열합성법으로 성장시키는 것을 특징으로 하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법.

청구항 11

제 1 항의 방법으로 제조된 다결정 티탄산납 후막.

청구항 12

제 11 항의 다결정 티탄산납 후막을 포함하는 전자소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다결정 티탄산납 후막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 다결정 티탄산납 후막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자기기의 발전으로 다양한 종류의 기판, 예를 들면 유연성이 뛰어난 플라스틱에 생성되는 유전체 막의 필요성이 증가하고 있다. 따라서 기판의 종류에 관계없이 다양한 종류의 유전체 막을 생성할 수 있는 방법이 요구된다. 생성된 유전체막은 자동차, 항공기, 전자부품 등에 다양하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 티탄산납의 경우에는 높은 상전이온도(phase transition temperature)를 갖고 있어, 비교적 높은 작동온도에서 사용되는 자동차, 항공기, 우주선 등의 센서(sensor) 및 엑츄에이터(actuator), 박막형 강유전체 재료(ferroelectric material) 및 압전소자(piezoelectric device) 등의 제작에 응용될 수 있고, 이를 구현하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 최근 티탄산바륨($BaTiO_3$), 지르콘티탄산납($Pb(Zr1-xTix)O_3$), 티탄산납($PbTiO_3$) 등의 유전체 재료와 다양한 형

태를 갖는 강유전 특성(ferroelectric property)을 이용한 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 이러한 유전체 재료의 입자가 나노 크기가 될 때 물리, 화학적으로 우수한 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 다양한 소자의 기초재료로 응용 및 활용할 수 있다는 점에서 큰 주목을 받고 있다.

[0004] 이러한 유전체재료 분말(powder)은 고상반응 (solid state reaction), 졸-겔법 (sol-gel), 수열합성법 (hydrothermal method) 등을 이용하여 제조하고 있으며, 유전체 막(film)은 스핀코팅(spin coating), 상온분말분사법(aerosol deposition), 스퍼터링법(sputterring), 수열합성법(hydrothermal method) 등에 의하여 제조된다.

[0005] 스핀코팅 및 졸겔법을 이용하여 박막을 형성하는 방법은 일반적으로 금속원소에 유기물이 결합되어 있는 유기금속화물로부터 제조한 졸(sol)을 기판에 올린 후 고온에서 열처리하여 산화물로 제조하는 방법으로, 이에 따르면 고온에서의 열처리가 반드시 수행되어야 하고, 이때 고온 열처리에서 견딜 수 있는 기판만을 사용해야 한다는 문제점이 있다. 화학기상증착법(CVD) 역시 고온의 화학적 분위기에서 원하는 물질을 기화시켜 결정성이 우수한 막을 제조하는 방법이나, 고온의 열처리와 고온에서 견딜 수 있는 기판의 사용이 요구된다는 문제점이 있으며, 스핀코팅법 및 스퍼터링 방법을 이용하여 생성한 막은 기판과의 밀착력이 크지 않다는 문제점이 있다.

[0006] 한편, 상온분말분사법은 결정성이 우수한 분말을 상온에서 기판에 분사하여 막을 제조하는 방법으로, 기판의 종류에 관계없이 상온에서 막을 형성할 수 있으며, 생성된 기판과의 밀착력이 매우 높다. 그러나 상온분말증착법은 결정성이 우수한 분말을 기판에 고속 분사하여 나노 크기의 그레인(grain)을 가지는 막을 생성함으로써 막의 결정성이 낮아지는 특징이 있다. 이러한 이유로 상온분말증착법을 이용하여 생성한 막의 결정성을 높이기 위해 적당한 온도에서 열처리를 실시하기도 한다. 본 발명에서는 우선적으로 막성장의 기본이 되는 핵생성층을 형성한 후, 수열합성 공정을 수행하여 상온분말분사법만으로 형성된 티탄산납 핵생성층으로부터 고결정성 세라믹 유전체 막을 성장시켜 낮은 결정성을 향상시키고자 한다.

[0007] 수열합성법은 250℃ 이하의 온도와 고압에서 세라믹 물질을 제조하는 방법으로, 물질 합성온도가 다른 방법에 비해 낮으나, 결정성이 높은 물질이 생성되는 특징이 있다. 그런데, 일반적으로 수열합성법에 의해서는 균일핵 생성에 의해 유전체 분말(powder)이 형성되며, 유전체 막(film)을 형성하기 위해서는 막이 형성될 수 있는 핵생성층이 필요하다. 예를 들면, 모리타 등은 타이타늄(Ti) 금속판 위에 $Pb(Zr1-xTix)O_3$를 성장시켰으며, 이때 사용한 타이타늄은 $Pb(Zr1-xTix)O_3$의 구성원소로 핵생성층 역할을 수행하고 있다. 이와 같이 수열합성법을 이용하여 막을 제조하기 위해서는 성장시키고자하는 물질의 조성과 비슷하거나, 성장하고자 하는 물질의 조성과 같은 핵생성층이 필요하다. 이와 같은 이유로 수열합성법을 통한 막 성장시 기판의 범위는 매우 한정되며, 일반적인 기판에 수열합성법을 이용하여 막을 생성할 수 없다.

[0008] 수열합성법을 이용하여 막을 생성시키는 다른 방법으로는, 생성하고자하는 유전체의 격자상수와 비슷한 크기를 가지는 단결정 기판을 이용하는 것이다. 이때 사용하는 기판의 격자상수가 유전체재료의 결정격자와 비슷해야 하므로, 이 경우 또한 사용할 수 있는 기판의 종류가 매우 한정적이라는 문제점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명의 발명자들은 유전체 막으로서 티탄산납 막을 형성하는 방법에 대하여 연구하던 중, 상온분말분사법으로 티탄산납 핵생성층을 형성한 후 이를 수열합성법으로 성장시켜 티탄산납 후막을 제조하면 결정성 및 전기적 특성이 향상된 티탄산납 후막을 제조할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 다결정 티탄산납 후막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 다결정 티탄산납 후막을 제공하는

데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 이를 위하여, 본 발명은

[0012] 산화티타늄(TiO_2) 분말과 산화납(PbO) 분말로부터 티탄산납($PbTiO_3$) 분말을 제조하는 단계(단계 1);

[0013] 상기 단계 1에서 제조된 티탄산납 분말을 이용하여 원하는 기판 상에 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0014] 상기 단계 2에서 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키는 단계(단계 3);

[0015] 를 포함하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 다결정 티탄산납 후막을 제공한다.

[0017] 나아가, 본 발명은 상기의 다결정 티탄산납 후막을 포함하는 전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 제조된 다결정 티탄산납 후막은 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성한 후 막을 성장시킴에 따라 결정성이 향상되고, 기판의 제한없이 티탄산납 후막의 접착 특성 및 전기적 특성이 향상됨으로써, 제작된 소자의 전기에너지 저장밀도와 신뢰성을 개선함으로써 상기 다결정 막을 이용하여 소자를 제작할 경우 우수한 성능의 박막형 유전체재료, 압전재료, 센서 및 엑츄에이터의 기초소자로 제작할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 티탄산납 분말을 제조하기 위한 공정 순서도이고;

도 2는 티탄산납 핵생성층 제조를 위한 상온분말분사 증착 장비 모식도이고;

도 3은 비교예 1에서 제조된 티탄산납 핵생성층의 주사전자현미경 이미지이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 주사전자현미경 이미지이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 주사전자현미경 이미지이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 단면 주사전자현미경 이미지이고;

도 7은 비교예 1에서 제조된 티탄산납 핵생성층의 에너지 분산 X-선 농도분석 그래프이고;

도 8은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 에너지 분산 X-선 농도분석 그래프이고;

도 9는 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 제조된 티탄산납 핵생성층 및 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 X-선 회절분석 그래프이고;

도 10은 비교예 3에서 제조된 티탄산납 핵생성층의 전기장 대 분극화 분석을 통한 히스테리시스 곡선 그래프이고;

도 11은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 다결정 티탄산납 후막의 전기장 대 분극화 분석을 통한 히스테리시스 곡선 그래프이고;

도 12는 본 발명에 따른 비교예 1, 비교예 3 및 실시예 2에서 제조된 티탄산납 핵생성층 및 티탄산납 후막의 전기장 대 분극량을 상대적으로 비교한 히스테리시스 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은

[0021] 산화티타늄(TiO_2) 분말과 산화납(PbO) 분말로부터 티탄산납($PbTiO_3$) 분말을 제조하는 단계(단계 1);

[0022] 상기 단계 1에서 제조된 티탄산납 분말을 이용하여 원하는 기판 상에 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0023] 상기 단계 2에서 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키는 단계(단계 3);

[0024] 를 포함하는 다결정 티탄산납 후막의 제조방법을 제공한다.

[0025] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 산화티타늄 분말과 산화납 분말로부터 티탄산납 분말을 제조하는 단계이다(도 1 참조). 상기 티타늄 분말과 산화납 분말은 혼합되어 밀링공정을 통해 분쇄 및 혼합될 수 있다. 구체적으로, 산화 티타늄 분말과 산화 납 분말을 에탄올과 함께 혼합 밀링하면, 상기 두 물질로부터 티탄산납 분말이 제조될 수 있다. 이때, 상기 단계 1은 볼밀에 의하여 수행되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 이후, 상기 단계 1의 티탄산납 분말은 볼밀 후 건조 및 하소하고 이를 체로 걸러내는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 단계 1의 티탄산납 분말은 1차적으로 혼합되어 밀링하는 공정을 수행한 것으로 이를 다시 볼밀한 후 건조 및 하소하고 이를 체로 걸러내면 균일한 크기의 티탄산납 분말을 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 티탄산납 분말을 기판상에 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 코팅하여 핵생성층을 형성하는 단계이다.

[0029] 상기 핵생성층은 이후의 단계에서 티탄산납 후막을 성장시키기 위하여 형성하는 것으로, 티탄산납 분말을 기판상에 얇은 두께로 코팅하여 형성할 수 있다.

[0030] 상기 단계 2의 핵 생성층은 졸-겔법, 상온분말분사법, 스퍼터링법 및 화학기상증착법(CVD)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 방법을 통해 형성될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 티탄산납 분말을 기판에 증착하여 핵생성층을 형성시킴으로써 박막 코팅이 가능한 공정들을 적절히 선택하여 수행될 수 있다.

[0031] 상기 다결정 티탄산납 후막을 제조하는데 있어서, 상기 단계 2는 상온분말분사법을 통해 형성되는 것이 더욱 바람직하다. 상온분말 분사법을 통해 형성됨에 따라 얇은 두께의 핵생성층을 형성할 수 있다. 다시 말해, 상기 상온분말분사법을 이용하는 경우, 상온에서 공정이 진행되기 때문에 고온 열처리에 의한 결정립의 성장이 일어나지 않으므로 나노 크기의 입자로 구성된 티탄산납 분말을 기판에 높은 밀도로 증착하여 핵생성층을 형성할 수 있다.

[0032] 이때, 상기 핵생성층의 형성이 상온분말분사법을 통해 수행되는 경우, 상기 상온분말분사는 도 2에 도시한 상

온분말분사장치를 이용하여 수행될 수 있고, 이를 도 2를 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0033] 도 2는 일반적인 상온분말분사장치 공정의 개략도이다. 진공 증착 챔버(5)의 3축 이동스테이지(7) 하부에 핵생성층 제조를 위한 면이 아래로 향하게 니켈 기판(8)을 위치시키고, 진공 펌프(9)에 의해 진공 증착 챔버의 내부는 진공 상태를 유지하게 한다. 수송가스 저장소(1)는 유량조절컨트롤러(2)의 신호를 받아 수송가스를 흘려보내게 되고, 이 수송가스는 에어로졸 저장소(3)의 티탄산납 분말을 동반하여 분사 노즐(6)로 이동하게 된다. 이후, 에어로졸의 분사가 시작되면 노즐 스캔당 ~1㎛의 증착속도를 설정하여 핵생성층을 제조할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 단계 2에서 상온분말분사법으로 핵생성층을 형성하는 경우, 상기 상온분말분사법은 고압으로 기판에 분말을 분사하여 강한 물리적인 힘으로 이를 증착시키므로, 기판에 상관없이 자유롭게 증착할 수 있지만, 이로 인해 생성된 막의 결정성은 떨어진다는 단점이 있다. 그러나 이후의 단계에서 상기 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키면 상온분말분사법만으로 형성된 얇은 티탄산납 핵생성층의 낮은 결정성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 백금, 금, 은, 니켈, 구리, 티타늄 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 기판인 것이 바람직하다. 또한 부도체인 알루미나 및 지르코니아 등의 세라믹 위에 전기가 통할 수 있는 백금, 금, 은, 니켈, 구리, 티타늄, 철 등의 전도성 물질을 코팅하여 기판으로 사용가능하며, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0036] 종래의 유전체 막의 제조방법에 따르면, 유전체 막을 성장시키기 위해서는 막의 조성의 일부 또는 유전체 조성과 같은 핵생성층을 성장시킬 수 있는 기판을 사용하여야 하므로 막을 형성시킬 수 있는 기판이 매우 한정적이었다. 그러나 본 발명에 따른 방법을 이용하면 상기 단계 2에서 티탄산납 분말을 기판상에 코팅하여 핵생성층을 형성한 후 이를 성장시킴으로써 사용할 수 있는 기판이 제한되지 않는다는 장점이 있다.

[0037] 티탄산납은 유전체 물질로서, 유전체는 기본적으로 전기장을 가할 때 전기 편극은 생기지만 직류전류는 생기지 않게 하는 부도체 물질이다. 이러한 유전체 물질을 평판상에 코팅한 후 양측에 전압을 가했을 때, 그 표면에는 음, 양의 전하가 나타나 평판중에 전기가 축적될 수 있다. 이때, 축적되는 전기 용량은 물질의 유전분극 정도에 비례하고 그 크기는 유전율로 나타나게 된다. 다시말해, 유전체 물질인 티탄산납 후막을 형성한 후 유전체의 양단에 전기를 가하므로, 전기가 잘 통할 수 있는 물질이면 어떠한 기판도 사용가능하다.

[0038] 그러나 이후의 단계에서 수행되는 수열합성에는 강산 및 강염기성 용액이 이용되므로, 강산 및 강염기성 용액에 버틸 수 있는 기판을 선택적으로 이용하는 것이 바람직하다.

[0039] 일반적으로 금속이 어떠한 용액에 녹으려면, 금속이 이온화되어야 하는데, 대개의 수열합성에 사용되는 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH) 용액, 수산화칼륨(KOH) 용액, 수산화리튬(LiOH)용액으로 모두 반응성이 큰 금속 이온으로 이루어진다. 그 중, 상대적으로 반응성이 큰 알루미늄, 아연, 주석 납의 경우 반응성이 커 강산 또는 강염기성에 일부 반응할 수 있으므로, 이를 제외하고는 대부분의 금속들은 이들 이온보다 반응성이 작으므로 금속 기판이 잘 녹지 않아 사용할 수 있다. 또한, 전기가 통하지 않는 알루미나 및 지르코니아 등의 세라믹 부도체도 강산, 강염기에 녹지 않으며, 그 위에 전도성 물질을 코팅하면 기판으로서 사용할 수 있기 때문에 기판 선택의 범위는 넓고 자유롭다.

[0040] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2 이후에 상기 단계 2에서 형성된 핵생성층을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 핵생성층을 열처리하면 물리, 화학적으로 불안정한 얇은 핵생성층의 상태를 더욱 안정한 상태의 막으로 만들어주게 되며, 상기와 같이 열처리한 핵생성층을 티탄산납 후막으로 성장시키면 상기 티탄산납 후막의 접착 특성 및 전기적 특성이 향상될 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 열처리는 400 ℃ 내지 800 ℃ 의 온도로 수행되는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 열처리 온도가 400 ℃ 미만일 경우 전기적 특성이 저하되는 경향이 있으며, 800 ℃를 초과하게 되면 티탄산납 막의 내부에 기계적 변형에 의해 결함이 발생할 수 있고, 필요 이상의 에너지를 공급함으로써 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.

[0044] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 핵생성층으로부터 티탄산납 후막을 성장시키는 단계이다.

[0045] 본 발명에 따른 다결정 티탄산납 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 4에서 상기 티탄산납 후막은 졸-겔법, 스퍼터링법 및 수열합성법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 성장시킬 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 이때, 상기 티탄산납 후막은 수열합성법으로 성장시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0047] 수열합성법은 상대적으로 높은 기압과 250 ℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 세라믹 물질을 제조하는 액상 성장법으로 널리 알려져 있다. 그러나 수열합성법으로 제조하는 세라믹 물질은 일반적으로 분말형태로 얻어지게 되며, 막의 형태로 성장시키기 위해서는 핵 성장에 기본이 되는 핵생성층이 필요하다. 이에, 본 발명에서는 수열합성으로 티탄산납 막을 성장시키기 전에 상온분말분사법을 이용하여 기판 위에 티탄산납 박막을 우선적으로 형성하여 핵생성층으로 사용하였으며, 이를 수열합성하여 막의 두께를 성장시키는 방법을 사용하였다.

[0048] 수열합성법을 이용하면 핵생성층에서부터 안정된 화학적 결합으로 막을 성장시킬 수 있으며 성장된 막의 결정성이 뛰어나다는 점, 막의 성장도 다른 방법들에 비해 빠른 속도로 성장시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 다결정 티탄산납 후막을 제공한다.

[0050] 본 발명에 따라 제조된 다결정 티탄산납 후막은 졸-겔법, 상온분말분사법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 방법으로 핵생성층을 형성하고 이를 열처리한 후 성장시켜 안정된 화학적 결합으로 막을 성장시킬 수 있어 막의 결정성이 우수하고, 그로 인해 향상된 기판접착성 및 전기적 특성을 나타낸다는 장점이 있다.

[0051] 나아가, 본 발명은 상기의 다결정 티탄산납 후막을 포함하는 전자소자를 제공한다. 본 발명에 따른 티탄산납 후막으로부터 제작된 전자소자는 전기에너지 저장 밀도와 신뢰성이 개선되어 우수한 성능의 자동차, 항공기, 우주선 등의 센서 및 엑츄에이터, 박막형 유전체 및 압전소자의 제작에 응용될 수 있다.

[0052] 이하 본 발명을 하기 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] **<실시예 1> 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 제조 I**

[0054] 단계 1. 티탄산납 분말의 제조

[0055] 에탄올 220 ml에 산화 티타늄 분말 441.8 g과 산화 납 분말 158.2g을 혼합하여 혼합용액을 만든 후 이를 일정 속도로 회전하는 볼밀기에서 100 내지 120 RPM의 속도로 두 분말을 섞어주는 볼밀공정을 24시간 동안 실시한 후, 이를 24 시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 분말은 분당 5℃의 승온 및 냉각 속도로 850℃에서 4시간을 유지하여 하소한 후, 상기 볼밀공정과 동일한 조건으로 2차 볼밀공정을 실시한 뒤 24 시간동안 건조시켰다. 건조된 분말은 채거름(seiving)을 통해 입자의 크기를 일정하게 하는 방법으로 균일한 크기의 티탄산납 분말을 제조하였다.

[0056] 단계 2. 티탄산납 핵생성층을 제조하는 단계

[0057] 진공 증착 챔버(5)의 3축 이동스테이지(7) 하부에 핵생성층 제조를 위한 면이 아래로 향하게 니켈 기판(8)을 위치시키고, 진공 펌프(9)에 의해 의해 진공 증착 챔버의 내부는 진공 상태를 유지하였다. 수송가스 저장소(1)는 유량조절 컨트롤러(2)의 신호를 받아 수송가스를 흘려보내게 되고, 이 수송가스는 에어로졸 저장소(3)의 티탄산납 분말을 동반하여 분사 노즐(6)로 이동하였다. 이때, 에어로졸 분사 노즐의 크기는 약 5 x 0.4 mm^2 이고, 에어로졸 수송가스의 유량은 분당 5L로 유지하였다. 에어로졸의 분사가 시작되면 노즐 스캔당 약 ~1㎛의 증착속도를 설정하여 핵생성층을 제조하였다. 이를 분당 5℃의 승온 및 냉각속도로 500℃에서 24시간 동안 열처리하여 티탄산납 핵생성층 막을 제조하였다.

[0058] 단계 3. 열처리한 핵생성층을 기반으로 티탄산납 막을 성장시키는 단계

[0059] 상기 단계 2에서 제조된 티탄산납 핵생성층을 질산납[$Pb(NO_3)_2$] 분말, 산화 티타늄 (TiO_2)분말, 수산화칼륨(KOH)을 물(H_2O)에 교반 및 희석한 후, 180℃에서 24시간 동안 수열합성하여 다결정 티탄산납 후막을 제조하였다.

[0060] **<실시예 2> 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막의 제조 Ⅱ**

[0061] 상기 실시예 1의 단계 2에서 열처리 온도를 700℃로 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다결정 티탄산납 후막을 제조하였다.

[0062] **<비교예 1> 티탄산납 핵생성층의 제조**

[0063] 본 발명의 실시예 1의 단계 1과 단계 2만을 수행하되, 단계 2에서 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 티탄산납 핵생성층을 제조하였다.

[0064] **<비교예 2> 열처리를 수행한 티탄산납 핵생성층의 제조 Ⅰ**

[0065] 본 발명의 실시예 1에서 단계 3을 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 티탄산납 핵생성층을 제조하였다.

[0066] **<비교예 3> 열처리를 수행한 티탄산납 핵생성층의 제조 Ⅱ**

[0067] 본 발명의 실시예 1에서 단계 2에서 700℃로 열처리하고 단계 3을 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 열처리를 수행한 티탄산납 핵생성층 제조하였다.

[0068] **<실험예 1> 주사전자현미경(SEM)을 이용한 표면의 형태 분석 Ⅰ**

[0069] 티탄산납 핵생성층 및 티탄산납 후막의 미세 표면 형태를 분석하기 위해서 상기 비교예 1, 본 발명의 실시예 1, 실시예 2의 미세구조를 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 1000 배 내지 30000 배의 배율로 관찰하였으며, 그 결과를 도 3, 도 4 및 도 5에 나타내었다. 또한, 실시예 2의 티탄산납 후막의 단면을 관찰하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0070] 도 3에 나타낸 바에 따르면, 비교예 1의 상온분말분사 공정을 실시한 티탄산납 핵생성층은 평균 100 nm 정도의 입자들로 구성된 것을 확인할 수 있고, 이는 상온분말분사 공정시 운반가스에 실려 온 티탄산납 분말입자가 노즐에서 분사되는 강한 물리적인 힘에 의해 기판에 충돌하여 극미세 조각들로 분쇄하고, 이때 소성변형과 물질이동을 통해 나노크기 입자로 구성된 티탄산납 핵생성층이 형성되었다는 것을 알 수 있다.

[0071] 도 4에 나타낸 바에 따르면, 실시예 1은 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막으로서, 수열합성공정을 통해 층상의 형태로 티탄산납 입자가 성장되었음을 확인할 수 있으며, 핵생성층으로부터 수열합성이 진행

되어 다결정의 형상으로 막이 성장했음을 확인할 수 있다.

[0072] 도 5에 나타낸 바에 따르면, 실시예 2는 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막으로서, 수열합성으로 인한 입자들은 비교적 평평하며 균일한 형태로 성장되었음을 알 수 있고, 핵생성층으로부터 수열합성을 수행하여 다결정의 형상으로 막이 성장했음을 알 수 있다.

[0073] 이때, 실시예 1의 티탄산납 후막과 상기 같은 배율의 실시예 2의 티탄산납 후막을 비교하면, 실시예 2의 티탄산납 후막의 입자들이 더욱 조밀하게 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 6에 나타낸 바에 따르면, 상기 실시예 2와 같이 제조된 다결정 티탄산납 막은 Ni 기판 위에 5 내지 7 ㎛ 정도의 티탄산납 핵생성층과 수열합성법을 통한 12 내지 18 ㎛ 정도의 티탄산납 후막이 순차적으로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0075] **<실험예 2> EDX 스펙트럼 분석을 통한 성분분석 I**

[0076] 티탄산납 핵생성층 및 티탄산납 후막 표면의 성분 분포를 분석하기 위해서 상기 비교예 1, 실시예 1을 EDXS(electron diffraction x-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0077] 도 7에 나타낸 바에 따르면, 비교예 1에 의해 제조한 티탄산납 핵생성층은 각가의 타이타늄(Ti), 납(Pb) 및 산소(O) 원소들 이외의 성분은 함유하고 있지 않음을 확인할 수 있으며, 티탄산납 핵생성층을 구성하고 있는 화학적 성분과 상대적인 원소분포 비율을 알 수 있다.

[0078] 또한, 도 8에 나타낸 바에 따르면 실시예 2에 의해 제조한 티탄산납 핵생성층 기반 다결정 티탄산납 후막은 일정비율의 티탄산납 물질을 화학적으로 포함하고 있는 것을 알 수 있고 구체적으로 타이타늄(Ti), 납(Pb) 및 산소(O)의 성분을 포함하며, 각각의 원소에 따른 상대적인 분포를 확인할 수 있다.

[0079] 따라서, 본 발명에 따른 실시예 2의 티탄산납 후막은 비교예 1과 같이 형성된 티탄산납 핵생성층과 동일한 타이타늄(Ti), 납(Pb) 및 산소(O)의 성분들로 구성되어 성장하였다는 것을 알 수 있다.

[0080] **<실험예 3> X-선 회절 분석을 통한 결정구조 확인**

[0081] 열처리로 및 수열합성으로 인한 결정구조의 변화를 확인하기 위하여 상기 비교예 1, 비교예 3 및 실시예 2에서 제조된 티탄산납 막에 대하여 X-선 회절 분석(XRD)을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0082] 도 9에 나타낸 바에 따르면, 티탄산납 핵생성층은 기본적으로 페로브스카이트(perovskite) 형태의 결정구조를 가지며, 기본적으로 티탄산납 분말의 경우 높은 결정성을 가진다. 비교예 1의 니켈 기판에 나노크기의 입자로 증착된 티탄산납 핵생성층은 티탄산납 분말보다 낮은 결정성을 가지며, 이 티탄산납 핵생성층은 (001),(100)면이 티탄산납 분말과 동일한 정방정계(tetragonal) 상의 결정을 나타내는 피크를 보여주고 있다. 부가적으로, 기판으로 니켈을 사용했기 때문에 니켈의 피크(peak)도 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 또한, 티탄산납 핵생성층에 열처리를 수행한 비교예 3과 실시예 2의 티탄산납 핵생성층에 수열합성을 진행함에 따라 (001) 및 (002) 면과 같은 기판으로부터 수직인 축의 상대적인 세기(intensity)가 향상되는 것을 알 수 있다. 상대적인 세기의 피크 높이가 높다는 것은 결정성이 상대적으로 향상된다는 의미로 해석할 수 있으며, 수열합성을 진행한 실시예 2의 티탄산납 후막이 상대적으로 결정성이 향상되었다는 것을 알 수 있다.

[0084] 도 9의 하단의 X-선 회절 분석(XRD) 그래프는 특정 피크의 이동(shift) 현상 알아보기 위하여 상단의 특정 피크를 확대하여 도시한 것이다. 티탄산납 분말로 시작하여 상온분말분사법으로 증착된 티탄산납 핵생성층(비교예1), 열처리 된 티탄산납 핵생성층(비교예3), 이 티탄산납 핵생성층을 통한 수열합성 공정으로 인한 티탄산납 후막의 성장(실시예 2)이 진행될 수록 (001)면 피크의 2Θ 값은 점차적으로 증가하며, (100)면 피크의 2Θ

값은 점차적으로 감소하는 피크의 이동이 발생하는 것을 확인하였다.

[0085] 2Θ 각도의 값이 커진다는 것은 브래그 조건(Bragg condition)의 λ=2dsinΘ 반사조건에 의해 면간거리의 감소가 발생한다는 의미이며, 이것은 기존의 티탄산납의 결정상인 정방정계(tetragonal) 상에서 입방정계(cubic)의 상으로 상전이효과가 일어나는 것으로 해석할 수 있고, 마찬가지로 (101), (110) 및 (002), (200) 면의 피크에서도 비슷한 형태의 피크의 이동이 발생함을 확인할 수 있다.

[0086] **<실험예 4> 전기장 대 분극화 분석을 통한 히스테리시스 곡선 확인**

[0087] 열처리와 수열합성의 유무로 변화되는 전기적 특성을 알아보기 위하여, 상기 비교예 3 및 실시예 2에서 제조된 티탄산납 막을 전기장 증가에 따른 분극량 분석(P-E loof)을 실시하였으며, 각각의 결과인 히스테리시스(hysteresis) 곡선을 도 10 및 도 11에 나타내었다. 또한 전기장 150 kV/cm 에서 비교예 1, 비교예 3, 실시예 2의 티탄산납 막의 분극량을 측정하였고, 상대적으로 비교하여 나타낸 히스테리시스 곡선의 결과를 도 12에 나타내었다.

[0088] 도 10에 나타낸 바에 따르면, 열처리를 수행한 티탄산납 핵생성층(비교예 3)은 전기장의 세기를 증가시킴에 따라 잔류분극이 존재하지 않는 상유전체에서 나타나는 선형적적 이력(히스테리시스)곡선에서 강유전체에서 나타나는 이력곡선으로 변화하는 특성을 보이고 있다.

[0089] 도 11에 나타낸 바에 따르면, 수열합성을 진행한 티탄산납 후막(실시예 2)은 비교예 3(도 10)의 결과와는 달리 전기장의 세기를 증가시킴에 따라 잔류분극이 점차적으로 커지는 강유전상의 이력곡선의 모습을 보여주고 있다.

[0090] 일반적으로 분극현상은 상유전상과 강유전상의 전이에 의해 변화되고 온도의 영향이 가장 크며, 이 전이온도를 큐리온도(curie temperature)라고 한다. 또한 자발(잔류)분극이 발생하는 기구는 결정내에 반전(또는 회전 및 변화)이 생기는 영구 2중극자의 영향으로, 이들의 상호작용에 있어서 협동현상으로 정렬이 일어나 발생한다고 보고되어 있다.

[0091] 이러한 이론을 바탕으로, 본 발명에서는 도 9의 X-선 회절 분석(XRD) 그래프에서 결정내의 면간거리의 변화(피크의 이동)로 정방정계(tetragonal) 상에서 입방정계(cubic) 상으로 상전이가 일어나는 것을 확인하고, 이러한 상전이의 발생(피크의 이동)에 의해 상이한 이력곡선이 나타난 것으로 볼 수 있다.

[0092] 도 12에 나타낸 바에 따르면, 상온분말분사법으로 증착한 티탄산납 핵생성층(비교예 1), 열처리한 티탄산납 핵생성층(실시예 2), 수열합성으로 성장시킨 다결정 티탄산납 후막(실시예 2)의 3가지 종류의 상대적인 이력곡선을 비교하기 위해 도시한 그래프이며, 150kV/cm의 전기장하에서 수열합성을 진행한 고결정성의 다결정 티탄산납 후막(실시예 2)이 가장 큰 잔류분극 값을 가지며, 이는 향상된 강유전 특성에 의한 전기적 효율을 나타냄을 알 수 있다.

부호의 설명

[0093] 1 : 수송가스 저장소

2 : 유량조절컨트롤러

3 : 에어로졸 저장소(분말)

4 : 진공 게이지

5 : 진공 증착 챔버

6 : 분사 노즐

7 : 3축 이동스테이지

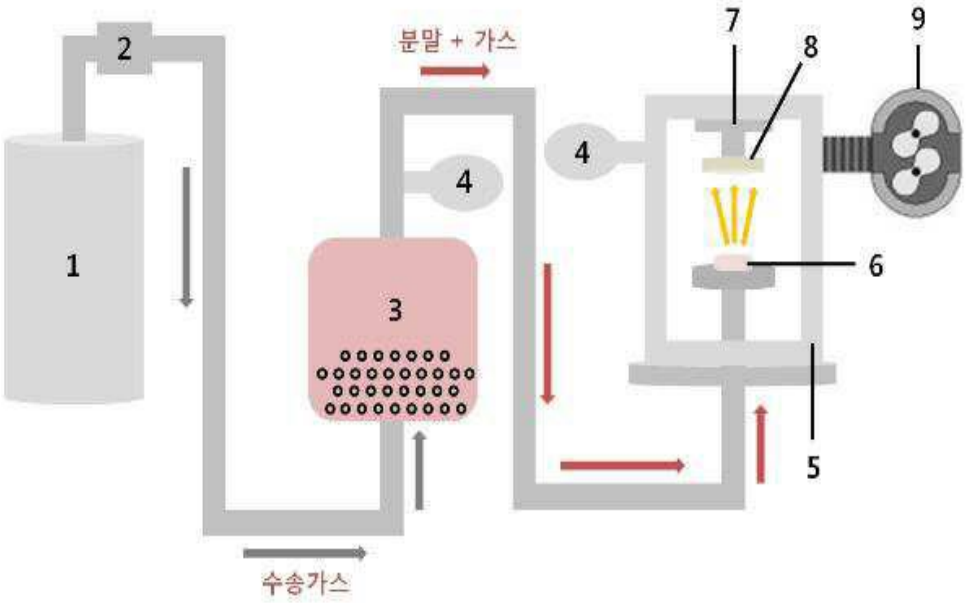
8 : 기판

9 : 진공 펌프

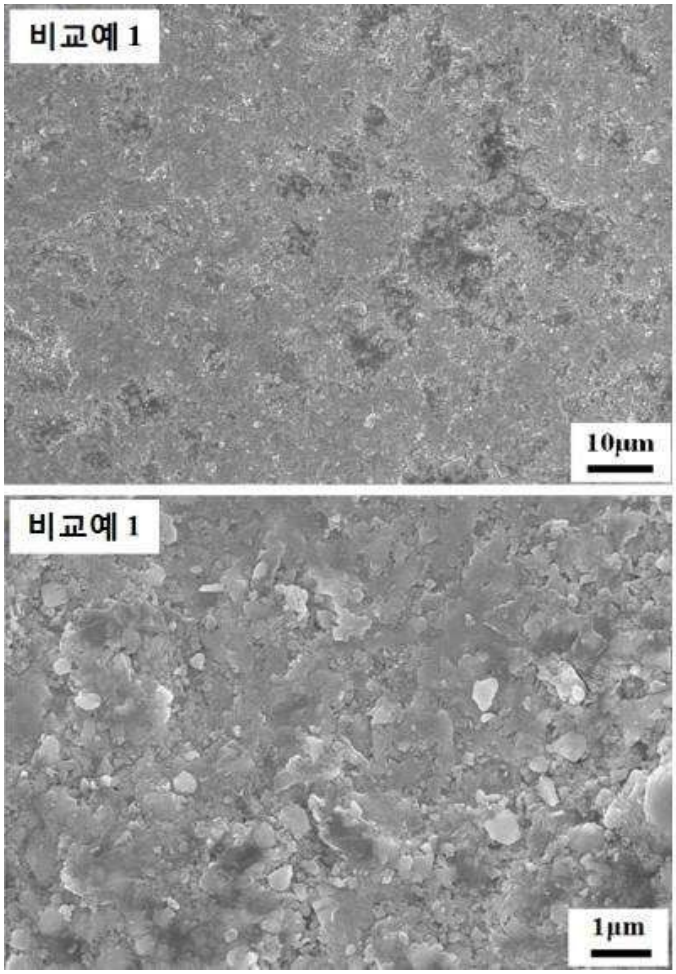
도면

도면1

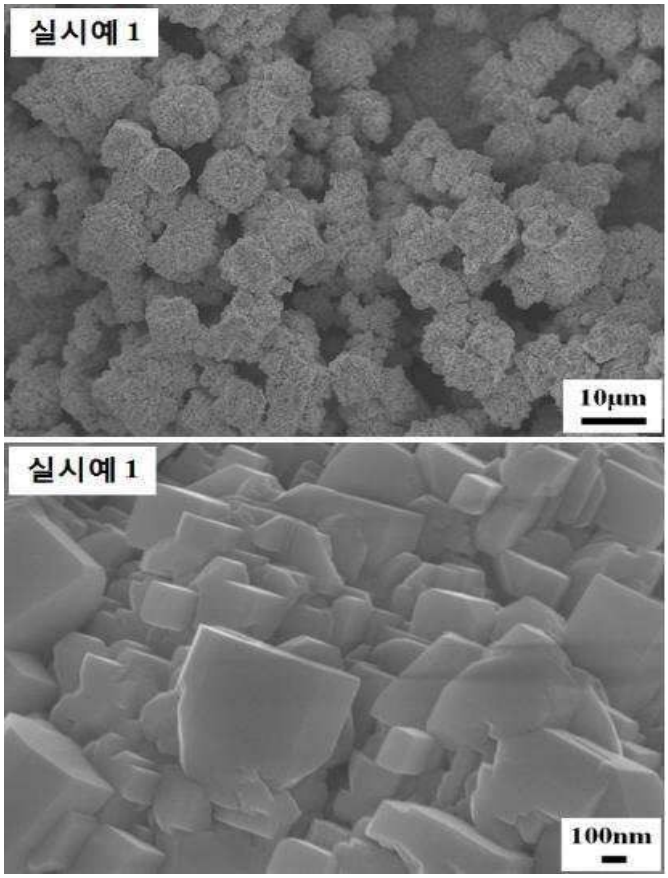
도면2



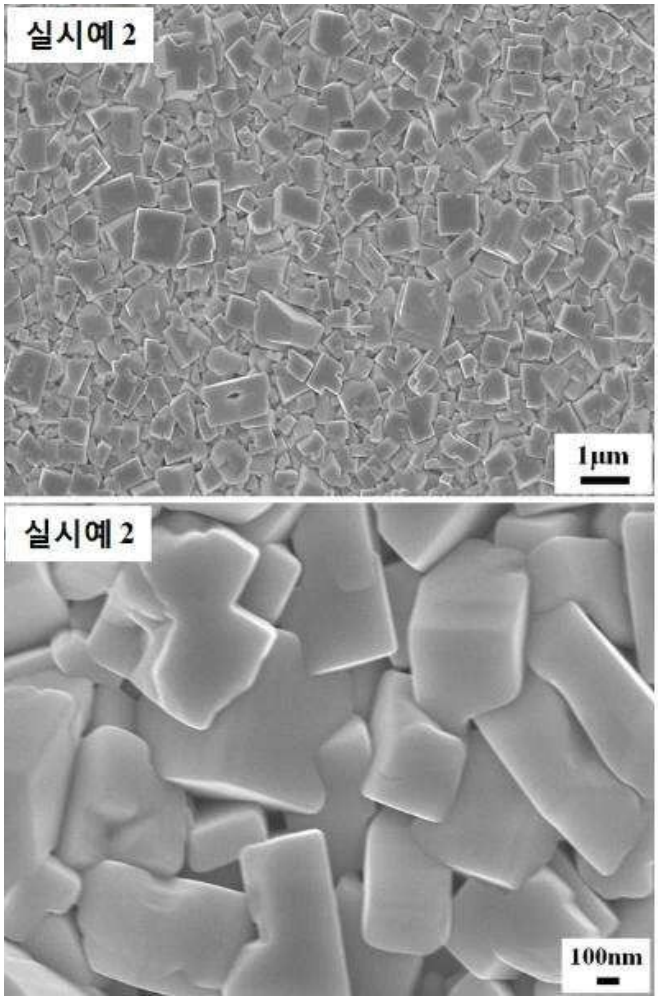
도면3



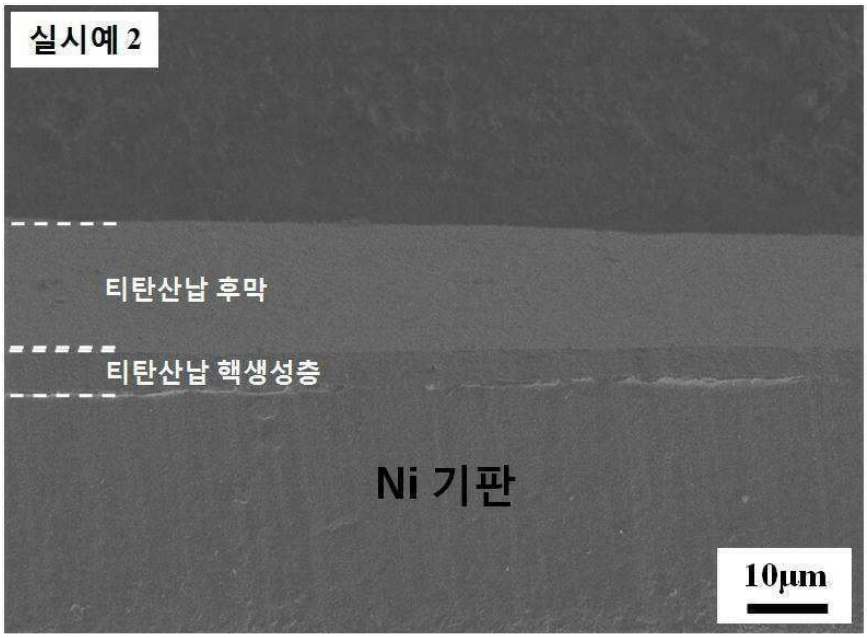
도면4



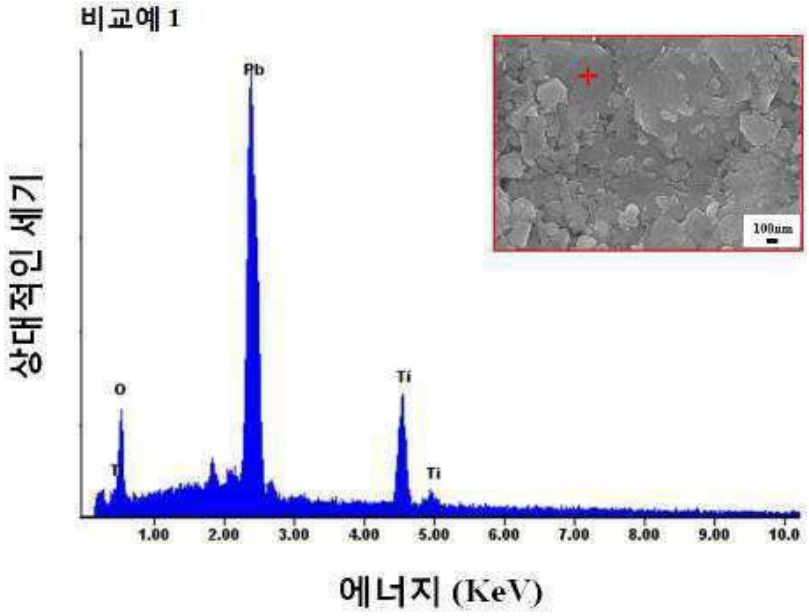
도면5



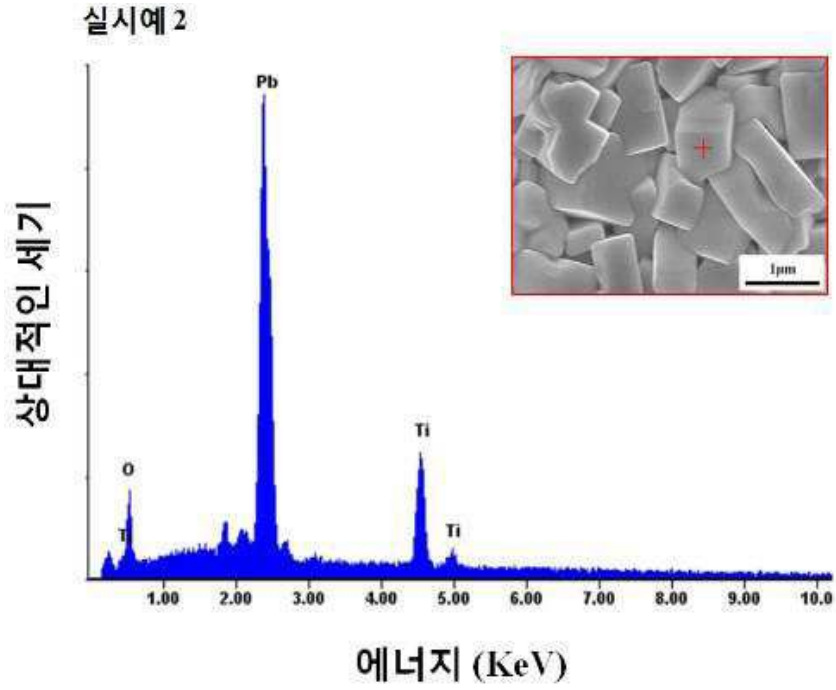
도면6



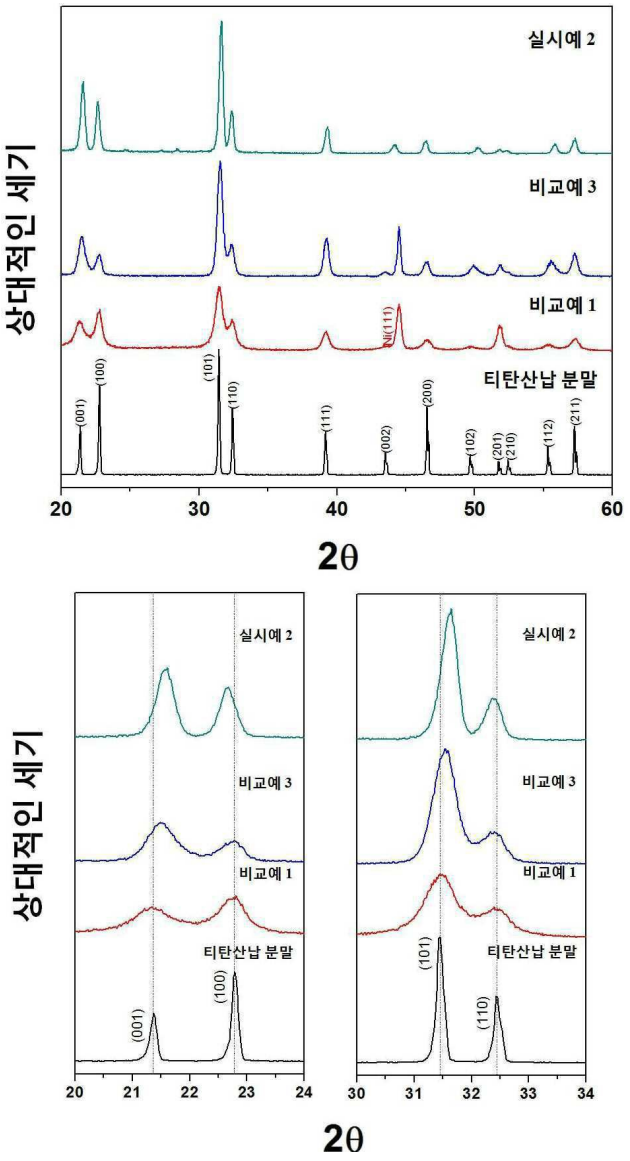
도면7


비교예 1
Pb
O
Ti
Ti
100nm
상대적인 세기
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.0
에너지 (KeV)

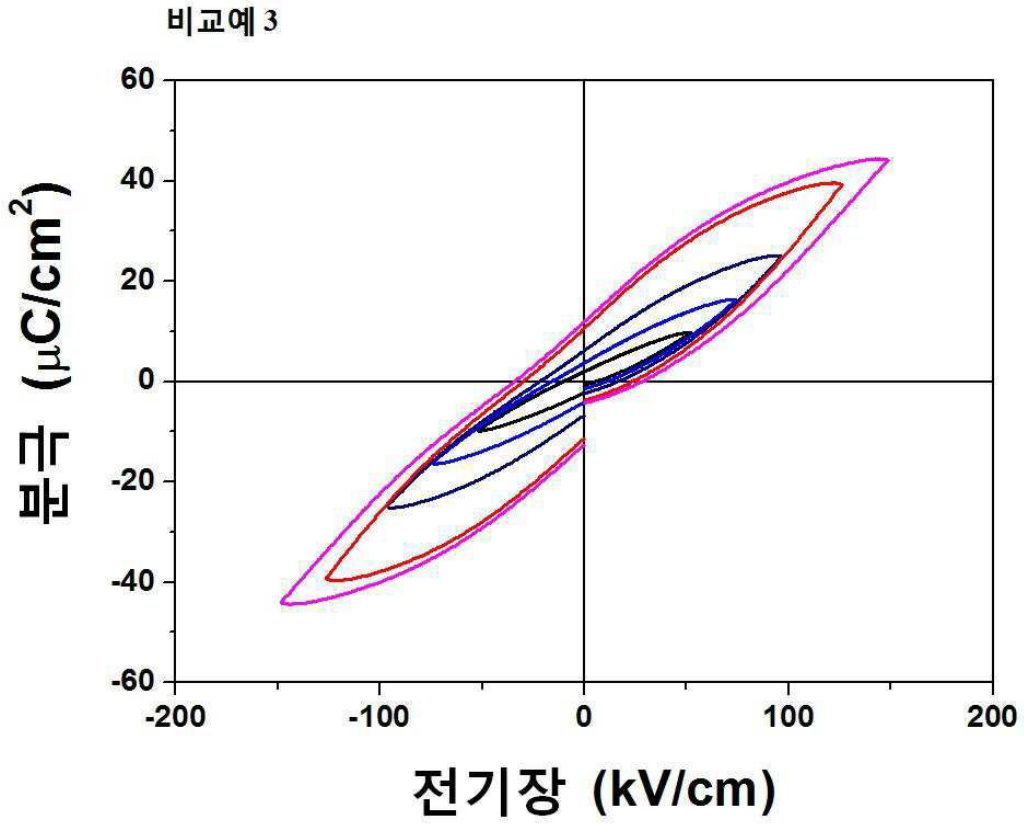
도면8


실시예 2
Pb
O
Ti
Ti
1μm
상대적인 세기
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.0
에너지 (KeV)

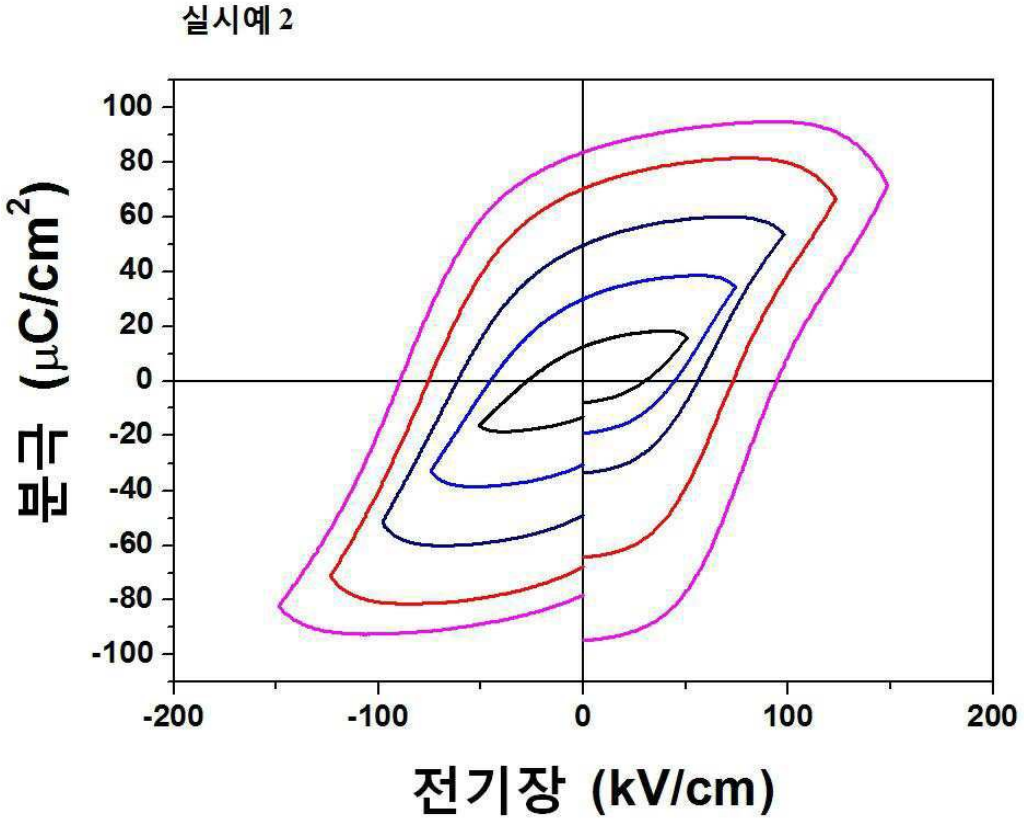
도면9


실시예 2
비교예 3
비교예 1
티탄산납 분말
Ni(111)
(001)
(100)
(101)
(110)
(111)
(002)
(200)
(102)
(201)
(210)
(112)
(211)
상대적인 세기
20
30
40
50
60
2θ
실시예 2
비교예 3
비교예 1
티탄산납 분말
(001)
(100)
(101)
(110)
상대적인 세기
20
21
22
23
24
30
31
32
33
34
2θ

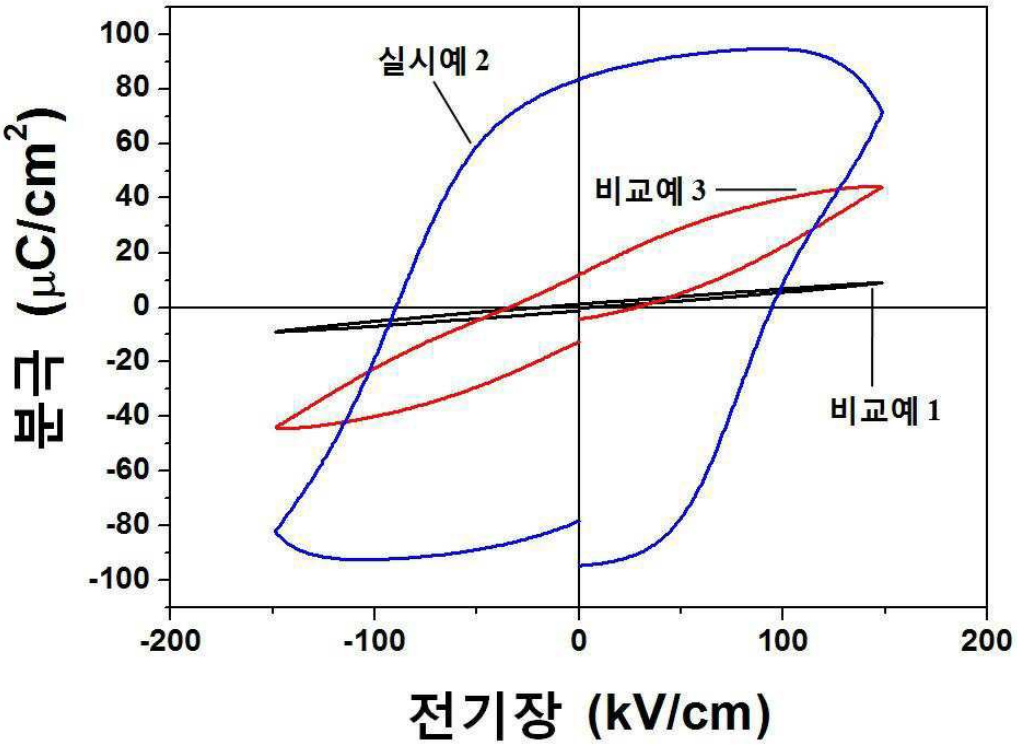
도면10


비교예 3
분극 (μC/cm²)
60
40
20
0
-20
-40
-60
-200
-100
0
100
200
전기장 (kV/cm)

도면11


실시예 2
분극 (μC/cm²)
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-200
-100
0
100
200
전기장 (kV/cm)

도면12


실시예 2
비교예 3
비교예 1
분극 (μC/cm²)
전기장 (kV/cm)
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-200
-100
0
100
200