

제작조건에 따른 PZT후막의 구조적 특성

강정민^{*}, 조현무^{*}, 이성갑^{*}, 이상현^{**}, 이영희^{***}, 배선기^{****}

서남대학교^{*}, 선문대학교^{**}, 광운대학교^{***}, 인천대학교^{****}

The Structural properties of PZT thick film with preparation condition states

Jung-Min Kang^{*}, Hyun-Moo^{*} Cho, Sung-Gap Lee^{*}, Sang-Heon Lee^{**}, Young-Hie Lee^{***}, Seon-Gi Bae^{****}
Seonam Univ.^{*}, Sunmoon Univ.^{**}, Kwangwoon Univ.^{***}, Incheon Univ.^{****}

Abstract

Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})TiO₃ 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 then the structural properties as a function of the sintering temperature were studied. PZT film thickness, obtained by four screen printing, was approximately 70~90 μ m. The PZT thick film, sintered at 1050 $^{\circ}$ C, showed dense and uniform grain structures and percent porosity of the thick film was 25.43%.

Key Words : thick film, sol-gel method, porosity, screen printing

1. 서론

PZT 세라믹스는 MPB (Morphotropic Phase Boundary) 부근에서 압전성, 유전성, 초전성을 가지는 재료이며 특히 우수한 유전특성을 이용하여 박막으로 제조한 반도체의 Fe-RAM, 우수한 초전 특성을 이용한 인체 감지형 비접촉식 적외선 센서, 기타 유전체 device, 압전체 device 응용이 활발히 진행되고 있다.[1-4]

그러나 evaporation/sputtering와 같은 박막제조법은 제조 공정이 복잡하며 다수의 결함발생, 고가 장비, 많은 시간이 요구되는 단점이 있다. 한편 bulk는 단순한 제조공정, 특성의 균일화 측면에서는 유리하지만 제조 원가가 높은 단점이 있다. 그러나 후막제조공정은 박막과 후막의 장점인 저전압과 고주파동장, 반도체 집적회로에 적용할 수 있으며, bulk 공정으로 제조한 소자의 특성에 근접함과 제조 단가가 저렴한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 강유전성 PZT분말을 제조하고 screen printing을 이용하여 후막을 제작하여 조성비에 따른 구조적 특성을 측정하여 전자 device로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 우수한 유전 특성을 가지는 PZT(80/20) 후막 시편을 제조하기 위하여 그림 1과 같이 sol-gel 법을 이용하여 PZT 분말을 합성하였다.

실험은 특급시약을 사용하였으며, 전자 천평으로 정확히 평량한 1mol% Pb-acetate와 10배의 2MOE을 혼합하여 Hot stirrer의 온도를 120 $^{\circ}$ C로 유지하고 2시간 동안 교반시켜 완전히 용해시킨 후 60 $^{\circ}$ C로 온도를 유지 하였다. 또, 0.8mol% Zr-acetate, 0.2mol% Ti-Isopropoxide와 2MOE을 첨가하여 상온에서 2시간 교반시켜 완전용해를 시켰다. 교반시킨 두 용액을 서서히 혼합하여 60 $^{\circ}$ C에서 2시간 유지하였다. 그후 2MOE와 14배의 H₂O를 서서히 첨가하여 가수분해하고, gel화시켰다. 그후 100 $^{\circ}$ C 오븐에서 72시간 유지시켜 완전 건조를 시켰다. 건조된 분말은 유발을 이용하여 분쇄한 후, 알루미늄나도가니에 넣어 850 $^{\circ}$ C 전기로에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소가 끝난 분말은 재분쇄한 후 325mesh로 체가름 하였다.

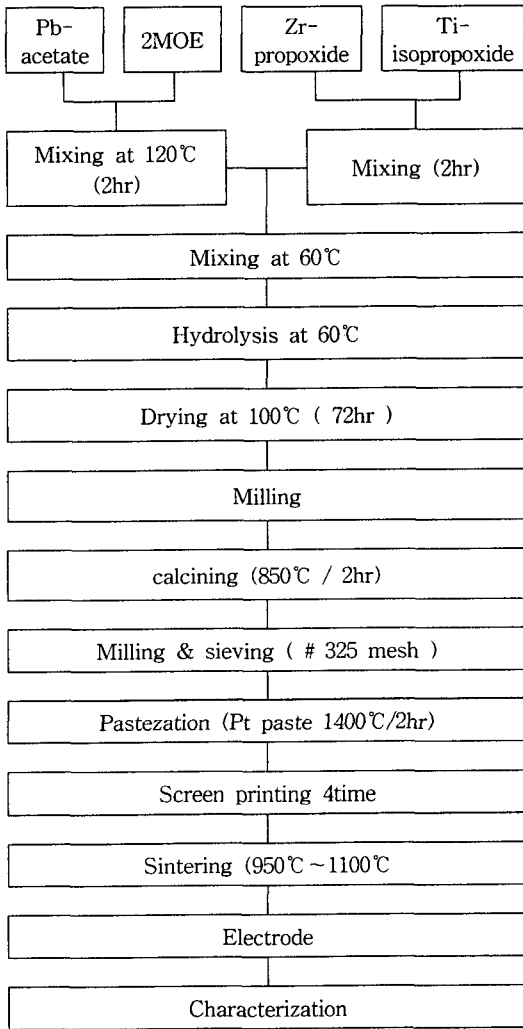


그림 1. PZT(80/20) 후막의 제조공정도

Fig 1. Flowchart for the preparation of PZT(80/20) thick film.

하부전극을 형성하기 위하여 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅을 이용하여 Pt전극을 도포하고 1400°C에서 2시간 열처리를 하여 하부 전극층을 제작하였으며, 이때 전극의 두께는 약 3[μ m]였다. 체가름한 분말은 organic vehicle(Ferro B75001)와 planetary mill로 15분간 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부전극을 형성시킨 알루미늄기판 위에 screen printing으로 4회 코팅을 하여 후막으로 제조를 하였다. 제조된 시편을 600°C에서 2시간동안 유지하여 충분히 바인더 burn-out을 시키고, 95

0~1100°C에서 10분간 소결 하였다. 알루미나 기판 위에 스크린 프린팅을 이용하여 Pt전극 패턴을 형성하여 1400°C에서 2시간 열처리를 하여 하부 전극층을 제작하였으며 이때 전극의 두께는 약 3 μ m였다. 소결이 끝난 시편의 소결 온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 표면과 측면의 미세구조를 관찰하고, SEM에 부착되어 있는 EDAX를 이용하여 결정립, 입계에 대한 성분 분석을 수행하였다. 또 흡습율을 측정하여 시편의 기공율을 계산하였고, 시편의 조성 및 소결 온도에 따른 결정상의 형성과 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. X-선회절은 CuK α 1(λ =1.542Å)을 사용했으며 스텝폭과 주사속도는 각각 0.02deg, 4deg/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

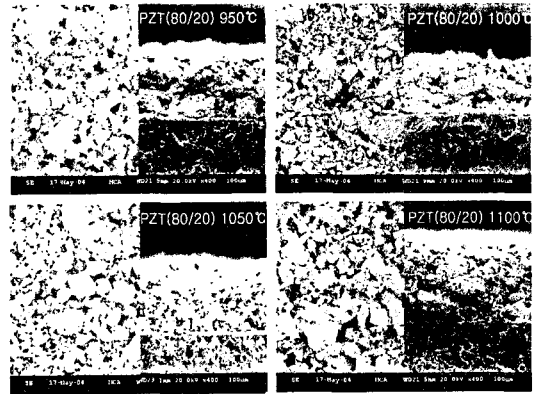


그림 1. 소결온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 미세구조

Fig 1. Microstructure with variation of PZT(80/20) thick film on sintering temperature.

그림 1은 소결온도에 따라 제조된 시편을 SEM으로 관찰한 미세구조이다. 제조된 시편의 막 두께는 70~90[μ m]였다. 소결온도에 따른 각각의 시편에서 표면과 단면을 관찰한 결과 소결온도가 높아짐에 따라 결정립이 뭉쳐있는 모습이 점차 줄어들다가 1100°C에서 소결된 시편에서는 다시 증가하였다. 또한 막의 단면에서도 표면에서 관찰한 것과 같은 형태를 나타내었다. 이는 소결 전, 성막 후 충분한 성형압력을 가하지 않아 소결밀도가 감소

됨에 기인된 것으로 판단된다.

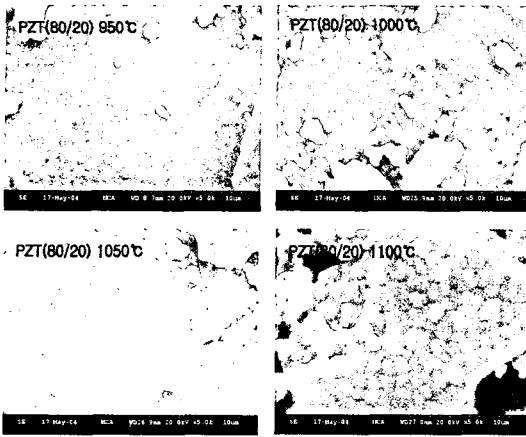


그림 2. 소결온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 미세구조

Fig 2. Microstructure with variation of PZT(80/20) thick film on sintering temperature.

그림 2는 EDAX 성분 분석을 위해서 관찰한 고배율 시편의 미세구조이다. 성분 분석은 결정립, 입계와 전체표면을 분석하였다. 그림 3에 분석결과를 나타내었다

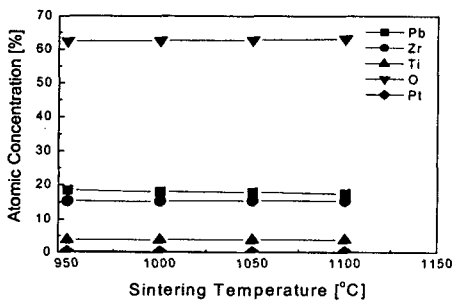


그림 3. 소결온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 EDAX 성분 분석 결과

Fig 3. EDAX analysis with variation of PZT(80/20) thick film on sintering temperature.

그림 4는 소결온도에 따라 제조된 시편의 기공율을 측정할 것이다. 미세구조에서 알 수 있듯이

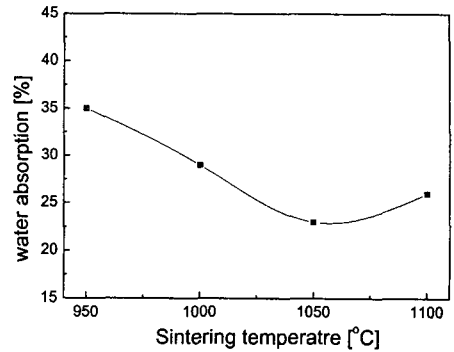


그림 4. 소결온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 기공율

Fig 4. Porosity of PZT(80/20) thick film on sintering temperature.

대부분의 시편이 기공이 많았으나, 1050°C에서 소결한 시편의 기공율은 25.43%로 나타내어 가장 치밀한 구조를 나타내었다. 1100°C에서 소성한 시편의 기공율이 다시 증가한 것은 소성시 발생하는 Pb휘발에 따른 공공의 형성에 기인된 것으로 사료된다.[5]

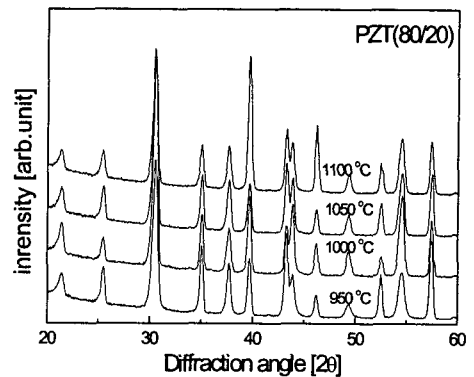


그림 5. 소결 온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 X-ray 회절 모양

Fig 5. X-ray Diffraction with variation of PZT(80/20) thick film on sintering temperature

그림 5와 그림 6은 소결온도에 따른 PZT(80/20)

후막의 X-선 회절 모양이다. 모든 시편에서 2차상이 없는 페로브스카이트 구조가 형성됨을 알 수 있었으며, 그림 6은 41°~47°의 peak 변화를 관찰한 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 주 peak가 [002]에서 [200]으로 변화하여 능면정계에서 정방정계로 결정구조가 변화하는 경향을 나타내었다. 22°, 26°, 35°부근에서 발생한 peak은 알루미늄 기판의 영향으로 발생한 것이다.

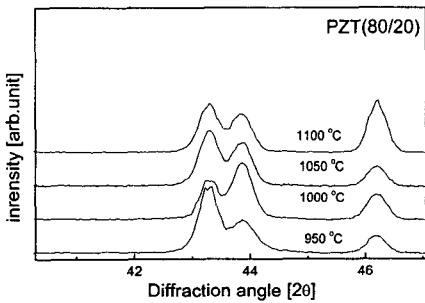


그림 6. 소결 온도에 따른 PZT(80/20) 후막의 X-ray 회절 ($2\theta=41^{\circ}\sim 47^{\circ}$)

Fig 6. X-ray Diffraction with variation of PZT(80/20) thick film on sintering temperature ($2\theta=41^{\circ}\sim 47^{\circ}$)

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법으로 제작한 PZT(80/20) 분말을 스크린 프린팅으로 후막을 제작하여 미세구조와 EDAX 성분 분석을 수행하였고 또한 기공율 및 X-선 회절 분석을 수행하였다. 미세구조 분석결과 소결된 후막의 두께는 70~90[μm] 였고, EDAX 분석결과 소결온도가 증가함에 따라 Pb의 함유량이 18.4%에서 17.4%로 감소하였다. 기공율 분석 결과 1050°C에서 소결한 시편이 가장 치밀한 구조를 나타내었으며, 이때의 기공율은 25.43%의 값을 나타내었다. 모든 시편에서 2차상이 없는 페로브스카이트 구조가 형성됨을 알 수 있었으며, 소결온도가 증가함에 따라 주 peak가 [002]에서 [200]으로 변화하여 능면정계에서 정방정계로 결정구조가 변화하는 경향을 나타내었다.

참고 문헌

- [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] Yuhian Xu, "ferrelectric Materials and Their Application.", Elsevier Science Publishers.
- [4] C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Dekker, p.142-151, 1986
- [5] B.Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., Vol. 34, p3242, 1963.