

PZT 이중층 후막의 구조적, 전기적 특성

이성갑, 임성수*, 이영희*, 이종덕**, 박상만**
경상대학교, *광운대학교, **서남대학교

Structural and Electrical Properties of PZT Heterolayered Thick Films

Lee Sung-Gap, Lim Sung-Soo*, Lee Young-Hie*, Lee Jong-Deok**, Park Sang-Man**
Gyeongsang Univ. *Kwangwoon Univ. **Seonam Univ.

Abstract - PZT(40/60) and PZT(60/40) powders, prepared by the sol-gel method, were mixed with an organic vehicle and the PZT(40/60)/PZT(60/40) heterolayered thick films were fabricated by the screen-printing method on Pt/Al₂O₃ substrates. The structural properties such as DTA, X-ray diffraction and microstructure, were examined as a function of the applied pressure. In the DTA analysis, the formation of the polycrystalline perovskite phase was observed at around 880°C. The average thickness of the PZT heterolayered thick films which were coated five times was approximately 95-100μm.

1. 서 론

ABO₃의 페로브스카이트 결정구조를 갖는 강유전성 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) 세라믹은 Zr/Ti의 조성비에 따른 다양한 전자기적 특성, 불순물 첨가에 의한 특성의 제어 및 온도변화에 따른 전기적 특성의 안정성 등의 장점에 의해 압전변환소자, 초음파 진동자, 초전형 적외선 센서, 고전압 발생기 및 반도체의 기억소자와 같은 다양한 분야로의 응용을 위해 연구 개발되고 있는 재료이다[1,2].

최근 강유전성 PZT 물질의 응용 분야가 민생용품은 물론 의료, 군사 및 정보통신으로 확대됨에 따라 시편의 구조도 벌크형으로부터 후막, 박막분야로 확대되었다.[3] 그러나 현재 후막재료에 대한 연구는 응용분야의 다양성 및 실용화의 가능성, 용이한 제조공정 그리고 박막에서 얻을 수 없는 다양한 특성의 구현 등과 같은 많은 장점에도 불구하고 국내외적으로 일부에서만 진행되고 있다 [4]. 이러한 많은 장점에도 불구하고, 후막재료가 가지고 있는 가장 큰 단점으로는 막의 치밀화가 낫다는 것이며, 많은 기공이 분포하기 때문에, 특히 고전압의 응용 분야

에서는 낮은 절연파괴전압으로 인해 응용에 많은 제약을 주고 있다.

따라서 본 연구에서는 강유전성 PZT(40/60) 세라믹과 PZT (60/40) 세라믹을 반복하여 적층시킨 이중층 구조의 PZT 후막을 스크린 프린팅법으로 제작하였으며, 건조된 시편에 대해 압력을 인가하여 막의 치밀화를 시도하였으며, 인가한 압력의 변화에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 시편의 화학 조성식은 Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃과 Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃이며, 먼저 출발 물질로 Pb acetate trihydrate, Zr propoxide 그리고 Ti iso-propoxide 를, 그리고 용매로 2-methoxyethanol(2-MOE)을 사용하여 솔-겔법으로 분말을 합성하였다. Pb 아세테이트를 90°C에서 2-MOE에 완전 용해시킨 후, 다시 120°C로 가열하여 수분을 제거하였다. 그후 60°C로 냉각시켰으며, 2-MOE에 용해시킨 Zr-과 Ti iso-propoxide를 첨가하였다. 이 혼합 용액에 안정화와 가수분해를 위해 각각 2-MOE와 H₂O를 첨가하였다. 젤화된 시료를 100°C에서 완전 건조시켰으며, 850°C에서 2시간 동안 하소처리를 행하였다. 하소된 시료에 대해 알콜을 분산매로 24시간 동안 볼밀하여 미분쇄 시킨 후, 유기 vehicle(Ferro B75001)과 혼합하여 스크린 프린트용 페이스트를 제작하였다. 기판으로는 99.0%의 고순도 알루미나를 사용하였으며, 하부 전극은 Pt 페이스트를 1450°C에서 20분간 열처리하여 형성시켰다. PZT(40/60)/PZT(60/40) 이중층 후막은 #200의 스크린망을 이용하여 스크린 프린팅법으로 상호 교대로 반복하여 코팅하였으며, 막의 치밀화를 위해 코팅 후 건조시킨 시편에 대해 0, 1, 2ton/cm²의 압력을 인가하였다. 그 후 시편의 소결온도 및 시간을 각각 1050°C, 2시간으로 하여 소결하였으며, 시편 소결시 발생하는 PbO의 휘발을 보상

하기 위해 $\text{PbZrO}_3 + \text{PbO}_2$ 분위기 분말을 사용하였으며, 상부전극으로는 Ag 페이스트를 850°C에서 30분동안 열처리하여 형성시켰다. 또한 시편의 전기적 특성을 측정하기 위해 100°C의 실리콘 오일 내에 DC 35kV/cm의 전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였다. 이와 같은 공정으로 제작된 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이종층 후막에 대해 인가 압력변화에 따른 구조적, 유전적 특성에 대해 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 솔-겔법으로 제작한 PZT(40/60) 분말의 입도 사진을 나타낸 것이다. 평균 입자의 크기는 약 1μm 내외이었으며, 비교적 작고 균일한 입도분포를 나타내었다.

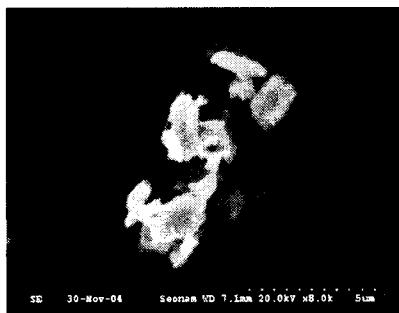


그림 1. PZT(40/60) 분말의 입도사진

그림 2는 PZT(40/60) 분말과 PZT(60/40) 분말의 DTA 열분석 결과를 나타낸 것이다. 약 250°C 부근에서의 작은 흡열피크는 수분과 유기 용매의 회발에 기인한 것이며, 약 320°C 부근에서의 발열피크는 유기 잔류물과 아세테이트계의 연소에 기인한 것으로 사료된다. 그리고 약 870°C 부근에서의 발열피크는 다결정성 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것으로 사료된다.

그림 3은 인가 압력에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이종층 후막의 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 건조된 시편에 인가한 압력이 증가할 수록 후막의 두께가 감소하였으며, 또한 막의 치밀도는 크게 향상된 것을 나타내었다. 압력을 인가하지 않은 그림 (a)의 경우 막의 두께는 약 130μm를 나타낸 반면, 1ton/cm²의 압력을 인가한 그림 (b)의 경우에는 약 100μm 정도로 크게 감소하였다. 그러나 2ton/cm²의 압력을 인가한 그림 (c)의 경우에는 그림 (b)의 시편과 비교하여 막의 두께 변화를 관찰할 수 없었다. 그리고 막의 그러나 막 내부의 기공은 인가 압력이 증가함에 비례하여 감소함을 알 수 있었다.

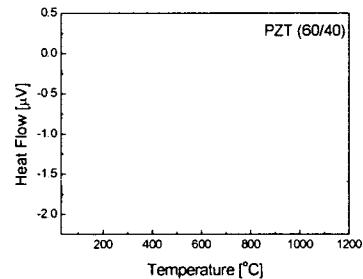
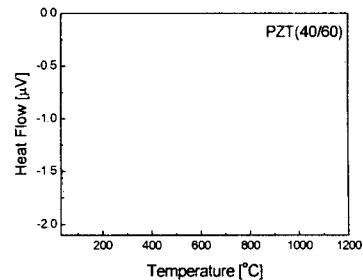


그림 2. PZT(40/60) 분말과 PZT(60/40) 분말의 DTA
분석 결과

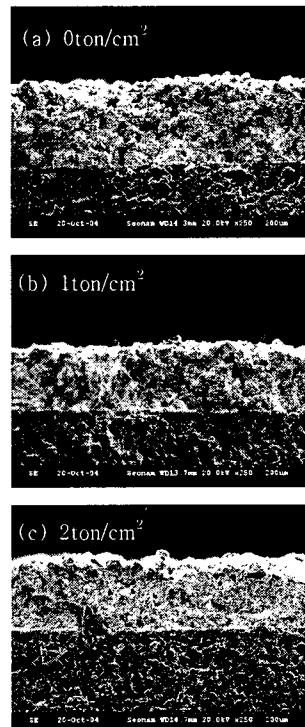


그림 3. 인가 압력에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이종층
후막의 단면 미세구조

그림 4는 인가 압력에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이종층 후막의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 인가압력이 증가함에 따라 시편의 기공이 감소하는 특성을 나타내었으며, 특히 기공의 감소와 함께 입자의 응집현상이 발생한 것을 알 수 있다. 따라서 그림 3의 단면 사진과 종합해 볼 때 견조된 후막에 대해 압력을 인가함에 의해 막의 두께가 크게 감소하였으며, 치밀도는 크게 향상된 시편을 얻을 수 있었다. 그러나 막의 두께는 인가 압력이 임계값 이상인 경우에는 포화되는 현상을 나타내었다.

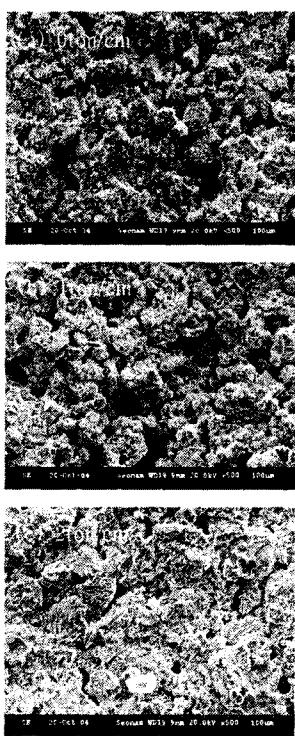


그림 4. 인가 압력에 따른 PZT(40/60)/PZT(60/40) 이종층 후막의 표면 미세구조

4. 결 론

본 연구에서는 강유전성 PZT(40/60) 세라믹과 PZT(60/40) 세라믹을 반복하여 적층시킨 이종층 구조의 PZT 후막을 스크린 프린팅법으로 제작하였으며, 시편의 치밀화를 위해 $0\sim2\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 인가하였으며, 압력 변화에 따른 PZT 후막의 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다. 솔-겔법으로 제작한 PZT(20/80) 분말의 평균 입경은 약 $1\mu\text{m}$ 이었으며, DTA 열분석 결과 약 870°C 의 온도에서 다결정성 페로브스카이트 구조의 결정화가 발생하였

다. 미세구조 관찰 결과 인가 압력이 증가할 수록 시편의 치밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며, $2\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 인가한 시편의 경우 막의 평균 두께는 약 $95\sim100\mu\text{m}$ 이었으며, 시편내 기공이 크게 감소한 양호한 특성을 나타내었다.

[감사의 글]

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제임.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Y. Jeong, S. Zhang, and H. B. Hwang, J. Korean Phys. Soc., Vol. 44, No. 6, p. 1531, 2004.
- [2] K. J. Lim, J. Y. Park, J. S. Lee, S. H. Kang, and H. H. Kim, Trans. EEM, Vol. 5, No. 2, p. 76, 2004.
- [3] W. Hyun, J. Korean Phys. Soc., Vol. 44, No. 2, p. 381, 2004.
- [4] V. Walter, P. Delobel, P. L. Moal, E. Joseph, and M. Collet, Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, 2002.