

분위기 소결한 PZT 후막의 구조적 특성

이성갑, 심영재, 이영희*, 배선기**
 경상대학교, *광운대학교, **인천대학교

Structural Properties of PZT Thick Films Fabricated by the Atmospheric Sintering

Sung-gap Lee, Young-jae Shim, Young-hie Lee*, Seon-gi Bae**
 Gyeongsang Univ. *Kwangwoon Univ. **Incheon Univ.

Abstract : $PbTiO_3$ and PZT(52/48) powders, prepared by the sol-gel method, were mixed with an organic vehicle and the PT/PZT(52/40) heterolayered thick films were fabricated by the screen-printing method on Pt/Al_2O_3 substrates. The structural properties such as DTA, X-ray diffraction and microstructure, were examined as a amount of the $PbO-PbF_2$ flux. In the X-ray diffraction analysis, PZT(52/48) thick films showed a perovskite polycrystalline structure without a pyrochlore phase.

Key Words : PZT ceramics, thick films, screen-printing method, structural properties

1. 서 론

현재 전자재료용 세라믹으로서 가장 널리 이용되는 재료로는 ABO_3 의 일반식으로 표현되는 페로브스카이트형 물질이다. 특히 그 중에서도 강유전성의 $PbTiO_3$ 와 반강유전성의 $PbZrO_3$ 를 고용시킨 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (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, 적외선 센서, 고전압 발생기와 같은 많은 응용 분야에 대해 폭 넓게 연구 개발되고 있는 재료이다[1,2].

최근 강유전성 PZT 물질의 응용 분야가 의료, 군사 및 정보통신으로 확대됨에 따라 시편의 구조도 벌크형으로부터 후막, 박막분야로 확대되었으며, 국내외의 많은 연구자들에 의해 PZT 박막을 이용한 FeRAM 및 DRAM으로의 응용을 위한 연구가 이루어졌으며, 현재 일부는 실용화의 단계에 왔다. 그러나 높은 출력과 큰 변위 특성을 이용한 액츄에이터, 압전변환소자 및 각종 검출기로서의 응용을 위해서는 시편의 후막화가 필수적이며, 후막의 시편은 박막에서는 얻을 수 없는 높은 변위 및 내전압 특성 그리고 용이한 제작 공정 등의 장점을 가지고 있다[3].

본 연구에서는 강유전성 $PbTiO_3$ 세라믹과 PZT(52/48) 세라믹을 반복하여 적층시킨 이중층 구조의 PZT 후막을 스크린 프린팅법으로 제작하였으며, 시편 소결시 PbO 의 휘발에 따른 영향을 제어하기 위해 PbO flux 물질을 첨가하여, PZT 후막의 구조적 특성에 분위기 분말과 소결 조제가 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 시편의 화학 조성식은 $PbTiO_3$ 와 $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ 이며, 먼저 출발 물질로 Pb acetate trihydrate, Zr propoxide 그리고 Ti iso-propoxide를, 그리고

용매로 2-methoxyethanol(2-MOE)을 사용하여 솔-젤법으로 분말을 합성하였다. Pb 아세테이트를 $90^\circ C$ 에서 2-MOE에 완전 용해시킨 후, 다시 $120^\circ C$ 로 가열하여 수분을 제거하였다. 그후 $60^\circ C$ 로 냉각시켰으며, 2-MOE에 용해시킨 Zr-과 Ti iso-propoxide를 첨가하였다. 이 혼합 용액에 안정화와 가수분해를 위해 각각 2-MOE와 H_2O 를 첨가하였다. 젤화된 시료를 $100^\circ C$ 에서 완전 건조시켰으며, $850^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소처리를 행하였다. 하소된 시료에 대해 알콜을 분산매로 24시간 동안 불침하여 미분쇄시킨 후, 유기 vehicle(Ferro B75001)과 혼합하여 스크린 프린팅용 페이스트를 제작하였다. 기판으로는 99.0%의 고순도 알루미늄을 사용하였으며, 하부 전극은 Pt 페이스트를 $1450^\circ C$ 에서 20분간 열처리하여 형성시켰다. PT/PZT 이중층 후막은 #200의 스크린 망을 이용하여 스크린 프린팅법으로 상호 교대로 수회 반복하여 제작하였으며, 이때 시편 소결시 발생하는 PbO 의 휘발을 제어하기 위해 flux 물질로 $PbO+PbF_2$ 물질을 첨가하였으며, $1050^\circ C$ 에서 2시간동안 분위기 소결을 하였다. 상부전극으로는 Ag 페이스트를 $850^\circ C$ 에서 30분동안 열처리하여 형성시켰으며, 이와 같은 공정으로 제작된 PT/PZT 이중층 후막의 구조적 특성에 대해 flux 물질과 분위기 분말이 미치는 영향에 대해 조사하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 솔-젤법으로 제작한 PT 분말과 PZT(52/48) 분말의 DTA 열분석 결과를 나타낸 것이다. PT 분말의 경우 약 $490^\circ C$ 부근에서 급격한 흡열 피크를 나타내었으며, 이는 PbO 와 TiO_2 와의 반응에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 PZT(52/48) 분말의 경우, 특이한 흡열 또는 발열 피크가 관찰되지 않았으며, 이에 대해서는 재측정이 필요한 것으로 생각된다.

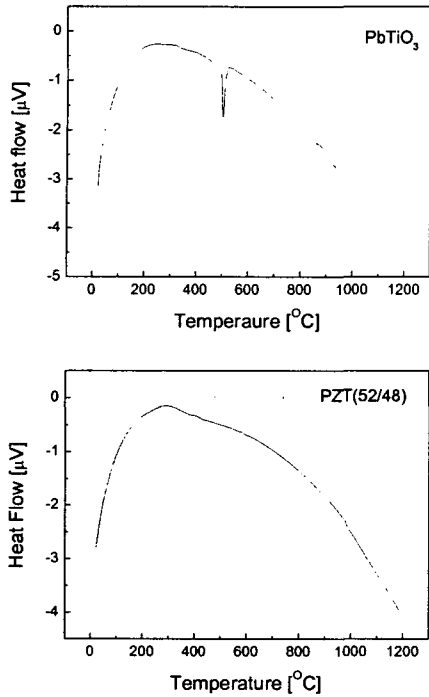


그림 1. PbTiO₃ 분말과 PZT(52/48) 분말의 DTA 곡선.

그림 2는 알루미늄 기판위에 각각 코팅한 PT 후막과 PZT(52/48) 후막이 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 모든 후막에서 비교적 예리한 피크가 관찰된 것으로 보아 완전한 결정상을 형성한 것을 알 수 있으며, PT 후막의 경우에는 알루미늄 기판의 피크와 중첩되어 나타난 반면, PZT(52/48) 후막의 경우에는 정방정계와 능면체정계상의 피크가 관찰된 양호한 회절피크를 나타내었다.

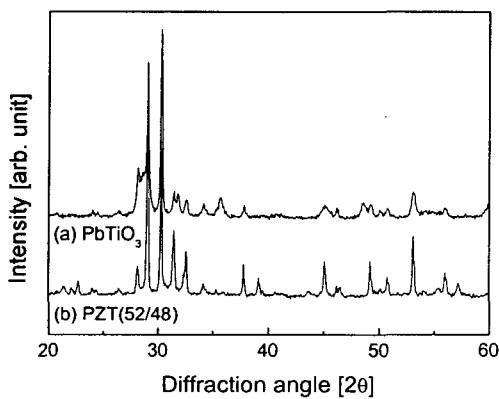


그림 2. PbTiO₃ 분말과 PZT(52/48) 분말의 X-선 회절모양.

그림 3은 PbO-PbF₂ flux의 첨가량에 따른 PT/PZT 이중층 후막의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. PbO-PbF₂ flux의 첨가량에 증가함에 따라 PZT 시편의 결정립 모양은 각진 형태에서 점차 둥근형태로 변화하였으며, 평균 결정립

의 크기의 증가 및 치밀화가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 낮은 용점을 갖는 PbO-PbF₂ flux가 결정립 사이에 분포함에 따른 입자의 접촉면적 증가에 따른 소결촉진 효과가 발생하였기 때문으로 생각되며, 과잉 첨가에 따른 2차상의 형성은 관찰되지 않았다.

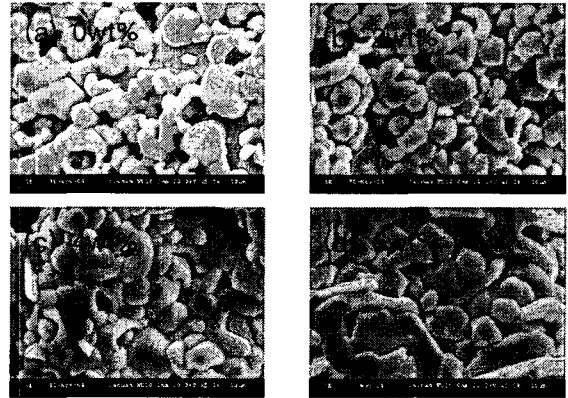


그림 3. PbO-PbF₂ flux 첨가량에 PT/PZT 이중층 후막의 표면사진.

4. 결론

본 연구에서는 강유전성 PbTiO₃ 세라믹과 PZT(52/48) 세라믹을 반복하여 적층시킨 이중층 구조의 PZT 후막을 스크린 프린팅법으로 제작하였으며, 시편 소결시 PbO의 휘발에 따른 영향을 제어하기 위해 PbO flux 물질을 첨가하여, PZT 후막의 구조적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. PbO flux의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가 및 치밀화 되는 경향을 나타내었다. X-선 회절분석결과 PZT(52/48) 후막의 경우 정방정계상과 능면체정계상이 혼재하는 전형적인 조성변태 상경계상의 피크를 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [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] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Moal, E. Joseph, and M. Collet, Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, 2002.