

코팅횟수에 따른 PZT세라믹의 구조적 특성

강정민, 조현무, 이성갑, 배선기
서남대학교, 인천대학교

The Structural properties of PZT ceramic with preparation coating timing.

kang Jeong-Min, Cho Hyun-Moo, Lee Sung-Gap, Bae Seon-Gi
Seonam Univ., Incheon Univ.

Abstract - $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ powders were prepared by the sol-gel method and PZT heterolayered thick films were fabricated by the screen-printing method. The structural properties as a function of the composition ration were studied. As a result of the differential thermal analysis (DTA), exothermic peak was observed at around 864℃ dne to the formation of the polycrystalline perovskite phase. The PZT heterolayered thick film sintered at 1050℃ for 10min showed the average grain size 1~1.4μ. The average thickness of PZT heterolayered thick films, obtained by 3~6times of sreen-printing, was approximately 60~110μ.

1. 서 론

대표적인 ABO_3 강유전체 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 세라믹스는 Zr과 Ti의 구성비에 의해 그 특성이 현저하게 변화하며, 능면정계와 정방정계가 혼재하는 조성변태 상경계(Morphotropic Phase Boundary:MPB) 부근에서 가장 뛰어난 유전성, 초전성, 압전성을 가지는 기능성 재료이다. 최근 능면정계와 정방정계를 혼용하여 이종층으로 제작하여 전기적 특성을 이용하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.[1] 이러한 우수한 전기적 특성을 이용하여 Fe-RAM, 압전소자, 적외선 검출기 등으로 적용하기 위하여 개발 및 응용이 활발히 진행되고 있다.[2-3]

그러나 sputtering과 같은 박막제조 방법은 제조 공정이 복잡하며 다수의 결함이 발생 할 수 있는 점과 많은 시간이 요구되는 단점을 가지고 있다. 또한 벌크는 제조 공정의 단순화와 제조시 균일한 특성을 나타내지만 제조 원가가 높은 단점이 있다. 그러나 후막의 경우 박막의 장점인 저전압과 고주파 반도체 집적회로에 직·간접적으로 적용할 수 있으며, 벌크 소자에 근접한 특성을 나타낼 수 있다. 또한 저렴한 제조 원가와 간단한 제조 공정이라는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT 분말을 제조하고 screen printing을 이용하여 후막을 제조하고 printing 횟수에 따른 구조적인 특성에 관하여 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$ 분말과 $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 을 제조하기 위하여 sol-gel법을 이용하여 각각의 분말을 합성하였다.

실험은 특급시약을 사용하여 전자 천평으로 정확히 평량한 Pb acetate와 10배의 2MOE를 Hot stirrer를 이용하여 120℃에서 유지하며 2시간 동안 교반을 시켜

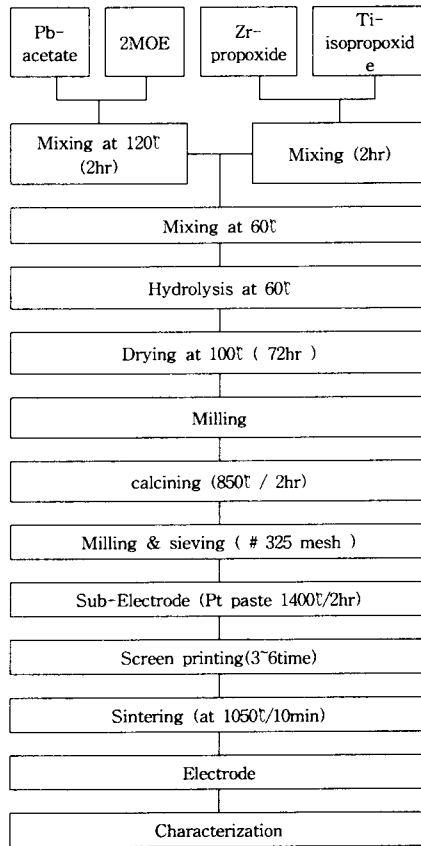


그림 1. PZT(30/70),PZT(70/30) 후막의 제조공정도

Fig 1. Flowchart for the preparation of PZT(30/70),PZT(70/30) thick film.

완전용해를 시킨 후 60℃까지 자연냉각을 시켜 유지하였다. 한편, 0.3Zr-acetate, 0.7Ti-isopropoxide, 2MOE를 첨가하여 상온에서 2시간 동안 충분히 교반을 시켰으며, 이와 함께 2MOE와 14배의 H2O를 상온에서 2시간 동안 교반을 하였다. Pb acetate와 10배의 2MOE의 교반 온도가 60℃가 되었을 때 충분히 교반된 Zr-acetate, Ti-isopropoxide, 2MOE을 주입하였다. 주입 2시간 후 gel화를 진행시키기 위하여 교반된 2MOE와 14배의 H2O를 서서히 주입하였다. gel화가 완료된 후 100℃ 오븐에서 72시간 유지시켜 완전 건조를 시켰다. 건조된 분말은 유발을 이용하여 분쇄한 후,

알루미나 도가니에 넣어 850℃에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소가 끝난 분말은 재분쇄한 후 325mesh로 체가름하였다. 한편 하부전극을 형성하기 위하여 알루미나 기판위에 실크스크린을 이용하여 Pt전극을 도포하고 1400℃에서 2시간 열처리를 하여 두께 약 3μm의 하부 전극층을 제작했다. 체가름한 분말은 organic vechcle (Ferro B75001)와 planetary mill로 15분간 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부전극을 형성시킨 알루미나 기판 위에 screen printing을 이용하여 3~6회 코팅 하였다. 제조된 시편은 1050℃에서 10분간 소결하였다.

제조된 분말의 온도변화에 대한 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 DTA 열분석을 행하였으며, 분말의 입도 분포를 측정하였다. 시편의 조성 및 코팅 횟수에 따른 결정상의 형성과 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. X-선회절은 CuK α1(λ=1.542Å)을 사용했으며 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.02deg, 4deg/min으로 하였다. 코팅 횟수에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 표면과 측면의 미세 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제조된 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 분말의 열분석(DTA) 결과이다. 약 864℃에서 부근에서 작은 발열피크는 고상반응으로 인한 PZT상의 형성에 기인된 것으로 사료된다. 이 열분석 결과로부터 제조된 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 분말의 하소 온도를 PZT상이 발생하는 864℃ 이하인 850℃로 설정 하소 하였다.

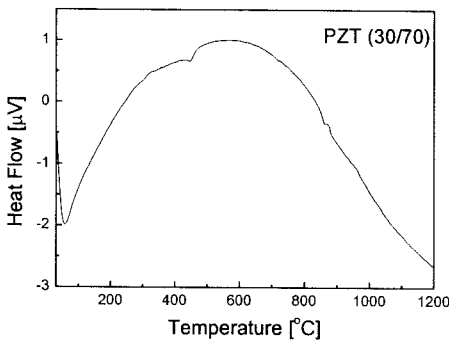


그림 2. $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$ 분말의 DTA 분석결과
Fig. 2. DTA analysis of $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$ powders.

그림 3은 850℃에서 2시간 하소된 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 분말의 X-선 회절 분석결과이며, 그림 4는 1050℃에서 10분간 소결한 PZT 후막의 X-선 회절분석 결과이다. 그림 2의 DTA분석에서 고찰한바와 같이 PZT상의 형성은 약 864℃부근에서부터 발생하는 것을 알 수 있었는데, 본 연구에서의 하소 온도 850℃는 X-선 회절분석 결과로부터 적절한 온도였음을 알 수 있다. 분석 결과 하소된 분말과 소결된 시편에서 완전한 PZT상의 형성이 이루어졌음을 그림 4에서 관찰할 수 있다. 한편, 소결된 PZT 후막의 경우에는 알루미나 기판과 하부전극의 피크가 검출되었다. 이는, 코팅한 시편의 두께가 얇아 알루미나 기판 및 Pt 하부 전극이 강한 X-선의 영향을 받아 발생한 것이다. 또한 최상층의 코팅 물질의 조성, 즉 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 에 따라 정방정계와 능방정계의 구조

로 변화되어 나타났다.

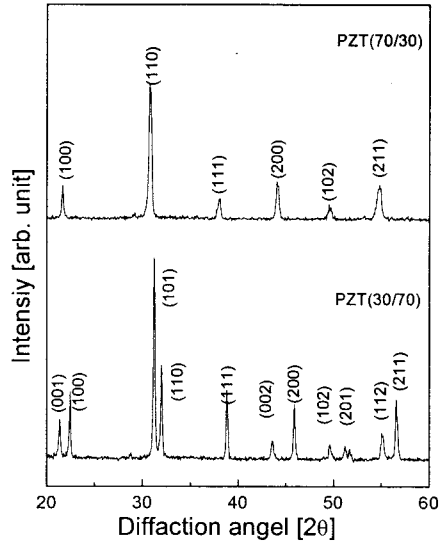


그림 3. 하소된 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 분말의 X-선 회절 모양

Fig. 3. XRD patterns of $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ calcined powders.

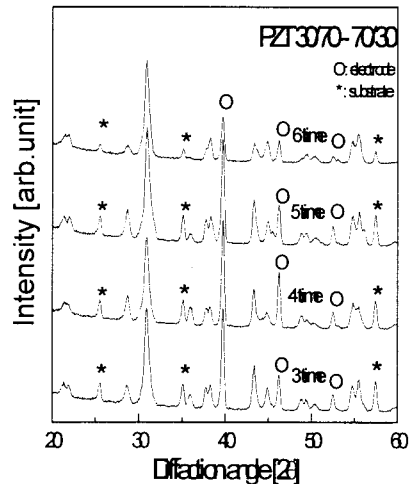


그림 4. 소결된 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 시편의 X-선 회절모양

Fig. 4. XRD patterns of $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ films sintered at 1050°C.

그림 5는 1050℃에서 10분간 소결하여 제조한 $Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.7},Ti_{0.3})O_3$ 이중층 후막의 표면과 단면의 미세 구조를 관찰한 결과이다. 평균 결정립의 크기는 약 1~1.4μm의 크기를 나타내었다. 프

프린팅 횟수가 증가함에 따라 시편의 기공들은 점차 감소하였다. 모든 시편에서 많은 기공들이 관찰되었는데, 이는 organic vehicle을 첨가하면 벌크 제조시보다 결합제의 양이 많아짐으로 인한 것파, 충분한 성형압력을 주지 못하여 발생한 것으로 사료된다. 또한, 모든 시편의 미세구조를 자세히 관찰한 결과 미세한 결정립과 거대한 결정립이 혼재되어 분포된 미세구조를 나타내었다.

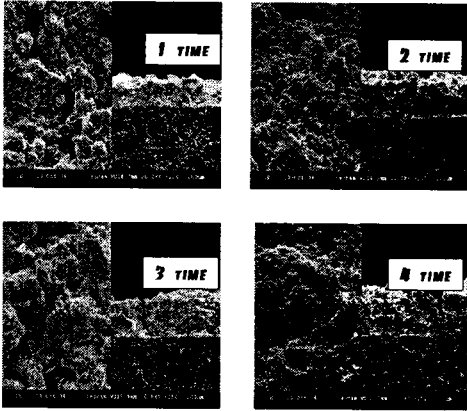


그림 5. PZT(30/70), PZT(70/30) 1050°C에서 소결한 시편의 미세구조
 Fig. 5. Microstructure of Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃ sintering at 1050°C.

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃, Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃ 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하였으며, 프린팅 횟수에 따른 구조적 특성을 관찰하였다. 본 연구에서 선택한 조성의 PZT 재료는 약 864°C 부근에서 ABO₃ 페로브스카이트상이 형성되는 것으로 관찰되었으며, 미세구조 분석결과와 프린팅 횟수가 증가함에 따라 좀더 치밀한 구조를 가진다.

감사의 글

연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-3004-B-124)주관으로 수행된 과제임.

[참 고 문 헌]

- [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] C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Dekker, p.142-151, 1986.
- [4] B.Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., Vol. 34, p3242, 1963.