

Solution 코팅횟수에 따른 PZT(80/20)후막의 특성

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

Properties of PZT(80/20) Thick Films with the Variation of the Number of Solution Coatings

Sang-man Park*, Sung-gap Lee*, Young-hi Lee**, Seon-gi Bae***
 *Gyeongsang National Univ., **Kwangwoon Univ., ***Incheon Univ.

Abstract - PZT(80/20) powder was prepared by a sol-gel method and PZT thick films were fabricated by the screen-printing method on the alumina substrates. The coating and drying procedure was repeated 4 times. And then the PZT(20/80) precursor solution was spin-coated on the multilayered thick films. A concentration of a coating solution was 0.5 mol/L and the number of coating was repeated from 0 to 6. The porosity of the thick films was decreased with increasing the number of coatings and the PZT thick films with 6-times coated showed the dense microstructure and thickness of about 60-65 μm. All PZT thick films showed the typical XRD patterns of a typical perovskite polycrystalline structure. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the PZT-6 thick film were 275 and 3.5, respectively. And the PZT-6 film shows the remanent polarization of 22.1 C/cm² and coercive field of 13.7 kV/cm.

1. 서 론

현재 전자재료용 세라믹으로서 가장 널리 이용되는 재료로는 ABO₃의 일반식으로 표현되는 페로브스카이트형 물질이다. 그 중에서 강유전성의 PbTiO₃와 반강유전성의 PbZrO₃를 고용시킨 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 세라믹은 Zr/Ti의 조성비에 따른 다양한 전기적 특성 및 우수한 압전성과 안정한 온도특성 등을 가지고 있어 BaTiO₃계 세라믹으로는 응용이 어려운 세라믹 필터, 리조네이터, 통신용 필터, 압전변환소자, 초음파 진동자, 초전형 적외선 센서, 고전압발생기 등에 이용되고 있다[1,2].

최근 강유전성 PZT 물질의 응용 분야가 의료, 군사 및 정보통신으로 확대됨에 따라 시편의 구조도 벌크형으로부터 후막, 박막분야로 확대되었으며, 국내외의 많은 연구자들에 의해 PZT박막을 이용한 FeRAM 및 DRAM으로의 응용을 위한 연구가 이루어졌으며, 현재 일부는 실용화의 단계에 왔다.[3,4] 그러나 높은 출력과 큰 변위 특성을 이용한 액츄에이터, 압전변환소자 및 각종 검출기 등의 응용을 위해서는 시편의 후막화가 필수적이며, 후막의 시편은 박막에서 얻을 수 없는 높은 변위 및 내전압 특성, 그리고 용이한 제작 공정 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한 특성에도 불구하고 PZT 후막에 관한 연구는 국외적으로 일부에서만 진행되고 있는 실정이며, 국내에서는 전무한 실정이다.

일반적으로 후막 시편은 제작 공정상 세라믹 분말을 paste화 시키는 과정에서 많은 양의 고분자 물질을 사용함으로써 치밀화의 한계가 생겨 벌크 세라믹에 비해 낮은 전기적 특성을 갖는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 paste의 농도를 조절하거나 건조과정에서 압력을 가하는 방법을 사용하였다. 하지만 이러한 방법들은 기공을 크게 감소시키지 못하여 근본적으로 치밀화를 이루지는 못하였다[5].

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ (PZT(80/20)) 후막 위에 솔-젤법으로 합성한 PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ (PZT(20/80)) 전구체 용액을 스펀 코팅하여 후막 시편을 제작하고자 하며, 이렇게 제작한 시편에 대해 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험방법

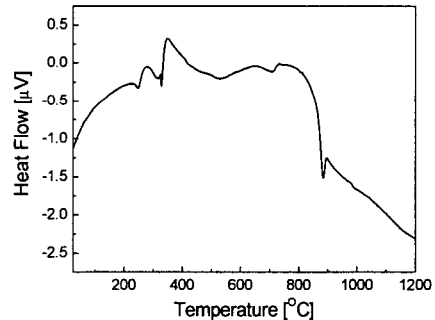
본 실험에서는 솔-젤법을 이용하여 PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O₃ 분말과 PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 전구체 용액을 제작하였다. 먼저 Pb acetate와 2MOE의 혼합 용액을 125℃에서 완전 용해시켜 수분을 제거하였으며, 여기에 2-MOE에 용해시킨 Zr-과 Ti-를 첨가하여 혼합 용액을 제작하였다. 그 후, 용액의 안정화와 가수분해를 위해 2-MOE와 H₂O를 첨가하여 젤화 반응시켰으며, 이를 100℃에서 12시간 동안 완전건조를 시킨 후, 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 전구체 용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지 PZT 혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5M로 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수

와 HNO₃를 등량 첨가하였다. 이와 같이 제작한 PZT(20/80) 전구체 용액은 밀폐된 시약병에서 24시간 동안 에이징 시킨 후 코팅 용액으로 사용하였다. 이상의 방법으로 제작한 PZT 분말을 organic vehicle(Ferro B75001)과 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 형성시킨 고순도 알루미늄 기판 위에 screen printing법을 이용하여 4회 코팅한 PZT 후막은 1050℃에서 10분간 소결하였다. 소결 시 Pb의 휘발을 보상하기 위해 기본 조성식에 과잉의 10mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편은 스펀 코팅법을 이용하여 PZT(20/80) coating solution을 2000rpm에서 30초간 각각 0, 2, 4, 6회 반복 코팅을 하였으며, 650℃에서 1시간 동안 소결하여 PZT 후막 시편을 제작하였다.

솔-젤법으로 제조된 분말의 온도에 따른 화학변화를 관찰하기 위해 TG-DTA분석을 하였으며, solution 코팅횟수에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 전자현미경을 이용하여 표면 및 단면을 관찰하였다. 그리고 PZT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray 회절 분석을 하였다. PZT 시편의 전기적 특성을 관찰하기 위하여 screen printing법으로 Ag paste를 코팅하여 상부전극을 형성시킨 후, 100℃에서 15분간 직류 30kV/cm의 전계를 인가하여 분극처리를 하였다. 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였으며, 인가 전계에 따른 분극 및 항전계 특성은 Ferroelectric test system (RT 66A)을 이용하여 측정하였다. 그림 1은 PZT 후막의 열처리 조건 및 제작공정을 나타낸 것이다.

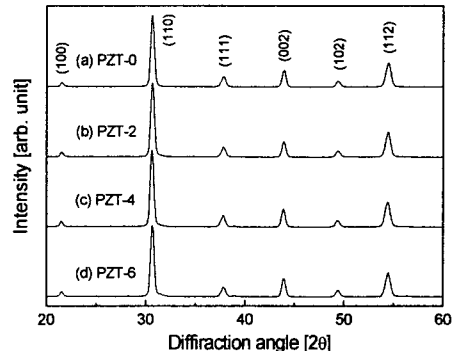
2.2 결과 및 토의

그림 1은 제조된 PZT(20/80) 파우더의 DTA분석 결과이다. 약 890℃ 부근에서의 발열피크는 다결정 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것으로



〈그림 1〉 PZT(80/20) 분말의 DTA곡선

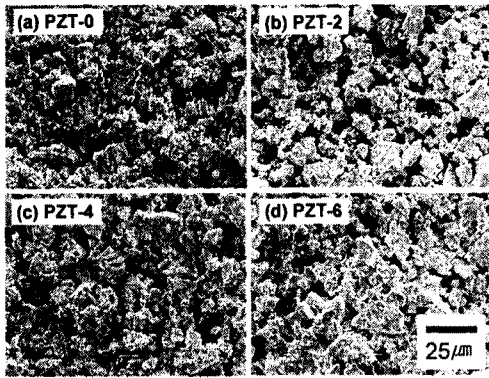
사료된다. 이 열분석 결과로부터 제조된 PZT(80/20) 분말의 하소온도를 다결정 페로브스카이트상이 나타나기 이전인 850℃로 하소온도를 설정하였다.



〈그림 2〉 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절패턴

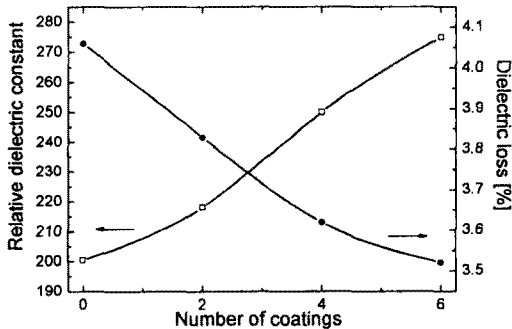
그림2는 PZT 후막의 X-선 회절 분석 결과이다. 모든 시편에서 pyrochlore상과 같은 이차상이 없는 전형적인 능면체정계 구조의 PZT(80/20) 단일 결정상을 나타내었으며, PZT(20/80) 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 회절패턴의 변화는 나타나지 않았다. 이는 PZT(20/80) 코팅 용액의 농도가 0.5mol/L로 농도가 낮고, 코팅 횟수가 적어 조사한 X-선이 상부의 PZT(20/80) 박막을 투과하였기 때문으로 생각되며, 향후 PZT(20/80) 전구체 용액의 코팅에 따른 결정구조의 변화에 대한 검증을 위해서는 코팅 용액의 농도와 횟수에 대해 좀 더 많은 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 3은 PZT(80/20) 후막의 PZT(20/80) 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. PZT(20/80) 전구체 용액을 코팅하지 않은 PZT-0 시편의 경우, 일반적인 스크린 프린팅법으로 제작한 후막 시편에서 나타나는 작은 입자 크기와 많은 기공이 분포하고 있는 미세구조를 나타내었다. 그러나 PZT(20/80) 전구체 용액의 코팅 횟수가 증가함에 따라 작은 기공들은 점차 제거되며, 입자의 크기는 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 PZT(20/80) 코팅 용액이 입자 사이에 침투하여 입자간의 결합을 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 그러나 PZT(20/80) 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편의 경우 거대 기공이 분포하고 있으며, 이는 본 연구에서 선택한 PZT(20/80) 코팅 용액의 농도와 코팅 횟수가 부족하기 때문으로 생각되며, 향후 코팅 용액의 농도를 높게 하거나 코팅 횟수를 증가시키면 더욱 높은 치밀도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 표면의 미세구조

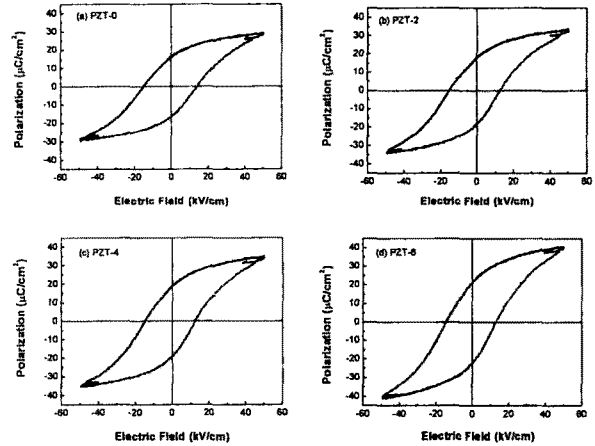
그림 4는 PZT(80/20) 후막의 PZT(20/80) 코팅 횟수에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅횟수가 증가함에 따라 용액이 후막 속으로 침투하여 기공의 크기는 감소하고 치밀화되었기 때문으로 생각된다. 그러나 유전손실 특성은 PZT(20/80)의 코팅 횟수에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가하여도 시편 내 거대 기공이 분포하였기 때문으로 생각된다. PZT(20/80) 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편에서 유전상수 및 유전손실은 각각 275, 3.5%의 우수한 특성을 나타내었다.



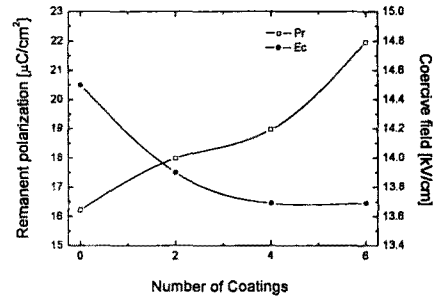
〈그림 4〉 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT후막의 유전상수 및 유전손실

그림 6과 7은 각각 PZT 후막의 히스테리시스 곡선과 잔류분극 및 항전계 특성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 잘 포화된 이력곡선을 나타내었으며, PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가함에 따라 잔류분극은 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가함에 따라 강유전성의 입자의 크기는 증가한 반면 소극전계를 일으키는 기공의 분포가 감소하지 않았기 때문으로 생각된다[6]. PZT(20/80) 코팅 횟수에 따른 항전계의 감소 특성은 강유전성 입자의 크기가 증가함에 따라 단위 체적당 분극 회전의 마찰력 감소에 기인한 것으로 생각된다[7]. PZT(20/80) 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편의 경우 잔류분극 및 항전계는 각각 22.1

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 13.7 kV/cm의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.



〈그림 5〉 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 P-E 이력곡선



〈그림 6〉 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 잔류분극 및 항전계

3. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(80/20) 분말과 PZT(20/80) 전구체 용액을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하고 스펀 코팅법으로 전구체 용액을 코팅을 하여 PZT 후막 시편을 제작하였으며, 코팅 횟수에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다. DTA-TGA 분석 결과, PZT(80/20)분말의 결정화온도는 약 850°C이며, PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 능면체정계 구조의 PZT(80/20) 단일 결정상을 나타내었다. PZT(20/80) 용액 코팅횟수가 증가함에 따라 미세구조는 용액의 침투고 인하여 기공이 감소하고 치밀화 되는 경향을 보였다. 유전율은 PZT(20/80) 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하여 6회 코팅 시 275으로 우수한 특성을 나타내었다. 강유전 특성은 코팅 횟수가 증가함에 따라 좋아져 6회 코팅 시 잔류분극 및 항전계는 각각 22.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 13.7 kV/cm의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.

[감사의 글]

This work has been supported by KESRI (R-2004-B-124), which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy).

[참고 문헌]

- [1] D. Y. Jeong, 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] Y. H. Son, K. T. Km, and C. I. Kim: *J. of KIEEME*(in Korean), Vol.17(2004), p.947
- [4] T. Futakuchi, Y.Matsui, and M. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.38(1999), p. 5528
- [5] L. Simon. Le Dren, and P. Gonnard: *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 21(2001), pp. 1441
- [6] K. Okazaki, and K. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 82.
- [7] G. H. Lee, K. Ch. Kang, *Ceramic Eng. for Dielectric*, Dae Kwang (2002) p. 6531