

다층 PZT(20/80)후막과 PZT(80/20)박막의 소결온도에 따른 전기적 특성

노현지, 이성갑, 박상만, 배선기¹
경상대학교, ¹인천대학교

Electronic properties of PZT(20/80) thick film and PZT(80/20) thin film multilayer with variation of sintering temperature

Hyun-ji Noh, Sung-gap Lee, Sang-man Park, Seon-gi Bae¹
Gyeongsang National Univ., ¹Incheon Univ.

Abstract - In this paper, PZT(20/80) thick films were fabricated by the screen-printing method. And the PZT(80/20) coating solution was synthesized by the sol-gel method. PZT(20/80) thick films were screen-printed on the alumina substrates. PZT(80/20) thin film was spin-coated on the PZT(20/80) thick films to obtain densification. And the structural and electrical properties of PZT thick films were investigated with variation of sintering temperature. The PZT specimen sintered at 650℃ showed good relative dielectric constant of 219 and dielectric loss of 2.45%. Also the remanent polarization and the coercive field were 16.48 μC/cm² and 35.48kV/cm, respectively.

1. 서 론

전자 재료용 세라믹으로서 가장 일반적으로 알려져 있는 재료로 ABO₃ 구조의 페로브스카이트형 물질이 있다. 절연 및 유전체 재료분야에서 기존의 TiO₂, SiO₂, Ta₂O₅ 등의 저유전율 재료를 대신하여 페로브스카이트 구조를 갖는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ 등은 고유전율을 가지며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 강유전성의 PbTiO₃와 반강유전성의 PbZrO₃를 고용시킨 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)세라믹은 Zr/Ti의 조성비에 따른 다양한 전자기적 특성 및 우수한 압전특성과 유전특성을 가지고 있다. 이는 BaTiO₃계 세라믹으로는 응용이 어려운 세라믹 필터, 리조네이터, 통신용 필터에 이용 되고 있으며, 높은 출력과 큰 변위특성을 이용하여 액츄에이터, 고주파 강유전성 SONAR 변환기, SAW 필터와 각종 김출기로 응용 되고 있다[1,2]. 이를 위해서는 후막화가 필수적이며 강유전성 후막에 대한 연구는 microelectronic 그리고 micromechanical 분야로의 응용을 위해 광범위하게 진행되어 왔다. 후막은 박막에서는 볼 수 없는 높은 변위 및 내전압 특성을 가지며 저전압과 고주파 동작뿐만 아니라 반도체 집적회로에 적용 가능하다[3]. 또한 bulk 소자의 특성에 근접한 우수한 특성을 잘 분석하여 최적의 소결온도를 찾는 실험을 진행하였다. 후막을 제작하는 방법으로 screen-printing법과 tape casting, evaporation/sputtering법 등이 사용된다. 이 중 screen-printing법은 박막의 제작과 패턴형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 없으며, 높은 재현성과 제조단가가 저렴한 장점을 가진다. 그러나 제조 공정상 분말을 페이스트화 시키기 위해 첨가하는 고분자물질이 치밀화에 영향을 미쳐 낮은 전기적 특성을 갖게하는 단점이 있다[4,5]. 이러한 단점을 보완하기 위하여 후막위에 박막을 적층하여 치밀화를 개선하고 특성을 향상시키는 실험을 하고자하였다.

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 PZT(20/80) 후막위에 sol-gel법으로 합성한 PZT(80/20)박막 solution을 스프인코팅하여 시편을 제작하였다. 이 때 박막의 소결온도를 변화시키고 그에 따른 특성에 대하여 관찰 분석하여 최적의 소결온도를 찾는 실험을 진행하였다.

2. 본 론

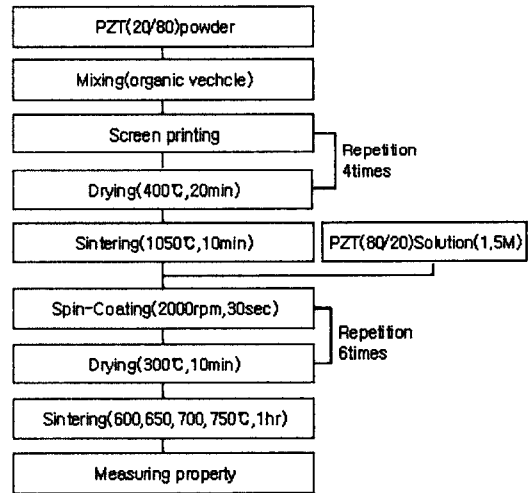
2.1 실험 방법

먼저 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 조성의 분말 제조공정은 Pb acetate와 2-Methoxyethanol(2-MOE)를 질소 분위기에서 125℃로 가열하여 수분을 제거하고 완전 용해 시킨다. 그후 60℃로 냉각하고, 2시간동안 2-MOE에 용해시킨 Zr propoxide와 Ti isopropoxide를 첨가하였다. 첨가후 2시간 동안 교반 시키고 안정화와 가수분해를 위하여 교반된 H₂O와 2-MOE 혼합용액을 첨가하였다. gel화 된 시료는 완전 건조시켜 유발로 분쇄 한 후 850℃에서 하소하였다. 하소 후 다시 분쇄하여 325mesh로 sieve하여 분말을 제작하였다. 상기 분말에 organic vehicle (Ferro B75001)을 넣고 혼합하여 PZT(20/80) 페이스트를 만들었다. 하부전극으로 Pt를 도포한 알루미늄 기판에 상기의 페이스트를 screen-printing하고 400℃에서 20분간 건조하였다. 이 과정을 4회 반복하고 1050℃에서 10분간 소결하여 후막을 제작하였다. 소결시 Pb의 휘발을 보상하기 위하여 과잉의 10mol% Pb를 첨가하고 분위기 소결법을 이용하였다.

Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃ 박막 solution의 제조는 Pb acetate와 2-MOE를 교반시켜 120℃까지 가열하고 수분을 제거한 뒤 90℃까지 냉각시킨다.

그 후, 2-MOE에 Zr propoxide과 Ti isopropoxide를 넣고 교반한 용액을 첨가하여 120℃에서 1시간을 유지한다. 제조된 stock solution의 농도는 1.5mol이었으며 이를 수화시키기 위하여 2mol의 증류수를 첨가하고, 수화 속도를 조절하기 위하여 0.2mol의 HNO₃와 acetylacetone을 PZT와 등량 첨가하였다. 제조된 용액을 시약병에 넣고 공기가 들어가지 않도록 밀폐하여 24시간동안 aging시켜 coating solution을 제조하였다. 후막 시편에 spin coating법을 이용하여 coating solution을 2000rpm, 30초간 코팅하였다. 이 과정을 6회 반복 한 후, 시편을 600-750℃의 각각 다른 온도에서 직접 삼입법으로 1시간동안 소결하였다. 소결을 마친 시편에 상부전극으로 Ag 페이스트를 도포하여 시편을 제작하였다.

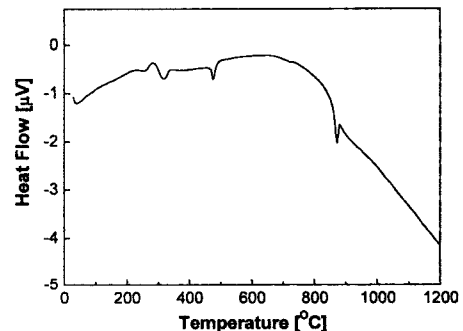
제조된 분말의 온도에 따른 화학변화를 관찰하기 위해 DTA분석을 하였으며, 소결온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 FE SEM을 이용하여 표면 및 단면을 관찰하였다. 그리고 PZT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위해 X-ray 회절 분석을 하였다. 시편의 전기적 특성을 관찰하기 위하여 120℃에서 15분간 직류 30kV/cm의 전계를 인가하여 분극하였다. 그리고 LCR-meter를 이용하여 정전용량(C)과 손실율(D)을 측정하고 이에 따른 유전율(ε_r)을 계산하였다. 또한, hysteresis 특성을 측정하여 전계에 따른 잔류분극 값과 항전계 값을 조사하였다.



〈그림 1〉 시편 제작 공정도

2.2 결과 및 고찰

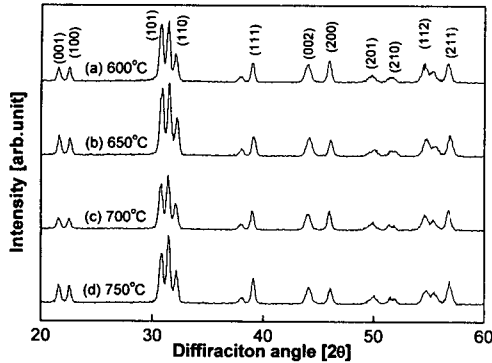
그림 2는 PZT(20/80) 분말의 DTA 분석 결과이다. 200-600℃에서 나타나는 피크는 유기물의 분해로 인하여 나타나는 것으로 판단된다. 약 880℃부



〈그림 2〉 PZT(20/80) 분말의 DTA 곡선

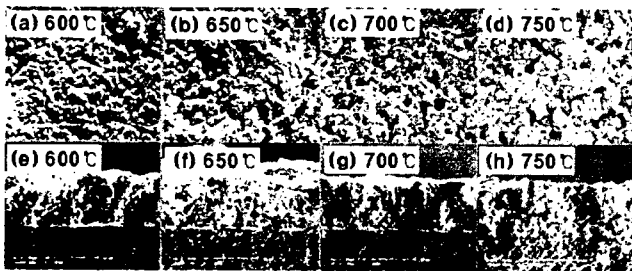
근에서 나타나는 발열피크는 다결정 페로브스카이트상의 형성에 의한 것으로 판단된다. 이 분석 결과로부터 PZT(20/80) 분말의 하소온도를 페로브스카이트상이 나타나기 전인 850°C로 정하였다.

그림 3은 소결온도에 변화에 따른 PZT(20/80) 후막의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다. 모든 후막에서 정방정계 다결정구조의 전형적인 XRD 패턴이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 소결온도가 650°C일 때 박막의 결정구조가 형성되어 가장 높은 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있다.



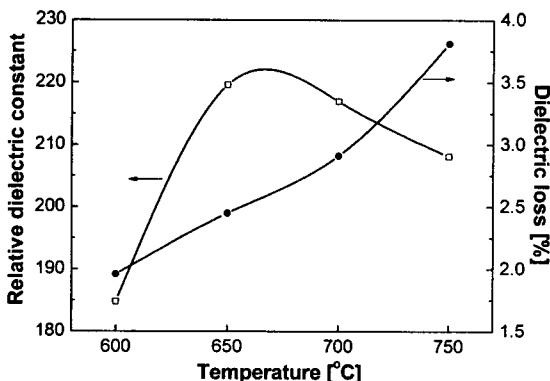
〈그림 3〉 소결온도에 따른 후막의 X-ray 회절 패턴

그림 4는 각 온도별로 소결한 시편의 단면과 표면의 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 소결 온도가 높아질수록 결정립이 뚜렷이 나타나며 결정립 크기도 커지는 것을 볼 수 있다. 600°C에서 소결한 시편보다 750°C에서 소결한 시편에서 결정립의 모습을 명확히 관찰할 수 있다. 단면을 살펴보면 두께는 약 60μm임을 알 수 있다. 소결온도에 따른 변화를 살펴보면 소결온도가 높아질수록 기공이 많아지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 온도가 높아질수록 Pb가 휘발하여 생성된 기공으로 판단되며 750°C에서 기공이 가장 많은 것을 관찰할 수 있다.



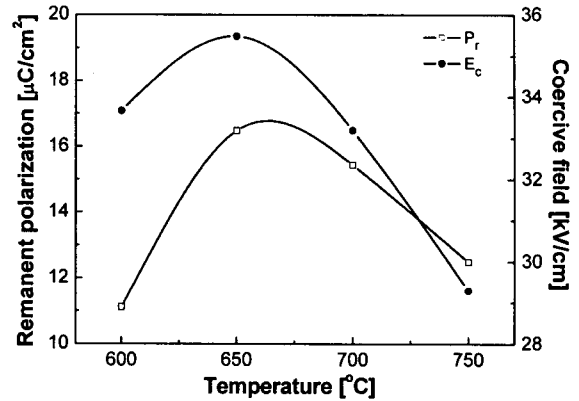
〈그림 4〉 소결온도에 따른 후막의 표면과 단면의 미세구조

그림 5는 소결온도별로 유전율과 유전손실을 나타낸 그래프이다. 유전상수는 600°C에서 급격히 증가하여 650°C일 때 가장 높은 값을 가지며 700°C 이상에서 약간 감소한다. 시편의 미세구조를 관찰해보면 650°C에서 가장 치밀한 것을 관찰할 수 있으며 이에 따라 유전상수 값이 증가하는 것으로 판단된다. 700°C 이상에서 유전율이 낮아지는 것은 PbO의 휘발로 인하여 생긴 기공이 유전율에 영향을 주는 것으로 판단된다. 유전 손실은 소결온도가 높아짐에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 600°C에서 약 2.0%의 최소 값을 나타내었으며 750°C에서 약 3.8%의 최대값을 나타내었다.



〈그림 5〉 소결온도에 따른 유전상수와 유전손실

그림 6은 hysteresis 곡선으로부터 잔류분극과 항전계를 정리한 결과이다. 650°C에서 가장 높은 값을 나타내며 이때의 잔류분극과 항전계 값은 각각 16.5mC/cm², 35.5kV/cm이다. 700°C 이상에서는 잔류분극과 항전계 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 유전상수 그래프와 같은 경향을 나타내며 강유전성이 650°C에서 증가하며 이상의 온도에서는 감소함을 알 수 있다.



〈그림 6〉 소결온도에 따른 잔류분극과 항전계

3. 결 론

본 연구는 sol-gel 방법으로 PZT(20/80) 분말과 PZT(80/20) solution을 제조하여 screen printing 한 후막위에 spin coating 방법으로 박막을 코팅하였다. 이 시편의 소결온도를 600~750°C로 변화시켜 이에 따른 전기적 특성을 관찰하였다.

PZT 다층 후막의 X-ray 분석 결과 650°C에서 뚜렷한 정방정계의 피크를 관찰할 수 있었다. FE-SEM으로 시편의 미세구조를 관찰해 본 결과, 소결 온도 650°C에서 시편의 미세구조가 가장 치밀함을 관찰할 수 있었고, 소결 온도가 높아짐에 따라 시편 내에 존재하는 기공이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 유전상수는 600°C에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 650°C에서 크게 증가하였고, 700°C 이상에서는 다시 감소하였다. 유전손실은 소결온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 잔류분극과 항전계 값은 유전상수의 경향과 일치하여 650°C에서 가장 좋은 특성을 나타냄을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 다층 후막의 소결온도가 650°C에서 페로브스카이트형 결정립상이 생성되는 것으로 사료되며, 미세구조 또한 가장 치밀한 구조를 나타냄을 관찰할 수 있었다. 이에 따라 다층 후막의 소결온도 650°C에서 전기적 특성 가장 우수한 것이 관찰되었다.

[감사의 글]

This work has been supported by KESRI(R-2004-B124), which is funded by MCIE(Ministry of commerce, industry and energy).

[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] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Mlal, E. Joseph, and M. Collet, Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, 2002.
- [4] L. Simon, Le Dren, and P. Gonnard, J. Am. Ceram. Soc. 56, p. 82, 1973.
- [5] G. H. Lee, K. Ch. Kang, Ceramic Eng. for Dielectric, Dea Kwang, p. 6531, 2002.