

소결 조건이 스크린 인쇄법으로 제조한 PZT계 후막의 물성에 미치는 영향

이봉연 · 천채일[†] · 김정석 · 김준철* · 방규석* · 이형규*

호서대학교 신소재공학과

*전자부품연구원 소자통신부품센터

(2001년 8월 13일 접수; 2001년 9월 5일 승인)

Effect of Sintering Conditions on Properties of PZT-based Thick Films Prepared by Screen Printing

Bong Yeon Lee, Chae Il Cheon[†], Jeong Seog Kim, Jun Chul Kim*,
Kyu Seok Bang* and Hyeung Gyu Lee*

Department of Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Electronic Components Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Pyung-Taek 451-865, Korea

(Received August 13, 2001; Accepted September 5, 2001)

초 록

스크린 인쇄법으로 알루미나 기판 위에 PZT 후막을 제조하였으며, 공기 또는 Pb 분위기의 750~1050°C에서 1시간 동안 소결하여 소결 조건이 후막의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 공기 중에서 950°C 이상의 온도로 소결한 PZT 후막에는 파이로클로 상이 제 2상으로 존재하고 있었으며, Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막이 공기 중에서 소결한 후막보다 치밀한 미세구조와 큰 유전상수 그리고 잘 발달된 P-E 이력특성을 보였다. 900°C의 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막은 잘 포화된 전형적인 강유전 P-E 이력곡선 모양을 보였으며, 잔류분극과 항전계가 각각 29.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 48.4 kV/cm이었다.

ABSTRACT

PZT thick films were fabricated on alumina substrates by a screen printing method. They were sintered at 750°C~1050°C for 1 h under air or Pb atmosphere. Pyrochlore was observed as a second phase in PZT thick films sintered in air at temperatures of 950°C and higher. PZT thick films sintered under Pb atmosphere showed denser microstructure, higher dielectric constant, and better-developed P-E hysteresis curve than the films sintered in air. PZT thick films sintered at 900°C under Pb atmosphere showed the typical ferroelectric hysteresis with remanent polarization of 29.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field of 48.4 kV/cm.

Key words : PZT, Thick film, Atmosphere sintering

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃(이하 PZT) 압전 세라믹스는 초음파 진동자, 필터, 센서, 액츄에이터 등의 다양한 응용 분야에 사용되어 왔다. 최근에는 압전 박막 및 후막에 미세 가공 기술(micromachining)을 접목하여 초소형 액츄에이터, 센서 등의 제조가 가능하게 되었다.¹⁻⁴⁾ 그러나 PZT 박막 및 후막재료에 기존의 Si를 기본으로 하는 미세 가공 기술을 적용하기 위해서는 Si 기판 위에 PZT 박막 및 후막을 제조하여야 하므로 저온에서 열처리가 가능한 제조 기술이 개발되어야 한다. 한편, 큰 변위와 발생력이 요구되는 압전 액츄에이터나 센서 등에는 압전 박막보다는 수 μm 에서 수십 μm 의 두께를 갖는 PZT 후막 재료가 유리하다.⁴⁻⁶⁾ PZT 박막에

관한 연구는 최근 10여년 동안 국내외에서 많은 연구자들에 의하여 수행되어 왔으나 PZT 후막의 물성에 관한 연구 발표는 많지 않은 실정이다. 수십 μm 의 두께를 갖는 후막의 제조에는 스크린 인쇄법이 비용이 저렴하고 공정이 간단한 장점이 있어 많이 이용되어 왔다.⁶⁻⁸⁾ 스크린 인쇄법에 의하여 PZT 후막을 제조하기 위해서는 PZT 분말을 결합제, 유기용매 등과 혼합하여 페이스트를 제조한 후 이를 Si 기판 위에 인쇄하여 열처리하기 때문에 저온에서 소결이 가능한 조성의 분말을 원료로 사용하여야 한다.

순수한 PZT 세라믹스의 소결 온도는 약 1300°C로 매우 높기 때문에 소결 온도를 낮추기 위하여 과잉의 PbO와 같이 저온에서 용융되는 산화물이나 유리 프리트(glass frit)를 첨가하여 PZT 페이스트를 제조하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.^{1,7-11)} 그러나 저온 용융 산화물 또는 유리 프리트가 다량 포함된 페이스트를 이용하여 Si 기판 위에 PZT

[†]Corresponding author : cicheon@office.hoseo.ac.kr

후막을 제조하면 후막을 소결하는 동안 생성되는 많은 액상이 기관과 반응하여 계면에 원치 않는 화합물을 형성하여 유전, 압전 특성을 저하시키게 된다.^{7,10} 이제까지 보고된 대부분의 연구들은 이러한 저온 용융 산화물이나 유리 프리트를 5 wt% 이상 포함된 조성으로 페이스트를 제조하였으며, 900°C 이상에서 열처리하여 PZT 후막을 소결하였다.⁷⁻¹⁰ PZT 세라믹스의 소결 온도를 낮출 수 있는 또 다른 방법으로는 Pb계 복합 페로브스카이트 산화물을 PZT에 고용시킨 3성분계 조성을 이용하는 방법이 있으며 이 경우도 지금까지는 저온 용융 산화물이나 유리 프리트를 첨가하여 함께 사용한 보고가 대부분이다.^{7,10} 한편, 저온 소성용 PZT 조성을 이용하여 1000°C 근처에서 세라믹스를 소결하는 경우에는 Pb 휘발이 심하지 않기 때문에 분위기 분말을 사용하지 않고 공기 중에서 소결하는 것이 일반적이다.^{1,2} 반면에 PZT 후막의 경우 표면에서의 소량의 Pb 휘발이 세라믹스보다 전기적 특성에 더 큰 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다. 그러나 아직까지 이에 대한 체계적인 연구가 보고된 바 없다.

본 연구에서는 저온소성용 조성인 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 3성분계를 사용하여 PZT 페이스트를 제조하였다. 스크린 인쇄법으로 후막을 제조하고, 소결 온도 및 분위기에 따른 후막의 물성 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

PZT 후막을 제조하기 위하여 사용한 분말은 전자부품연구원에서 저온 소결용 조성으로 개발된 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 3성분계 조성으로 하소 후 마찰 밀(attribution mill)을 이용하여 평균 입자 크기가 약 0.3 μm 인 미립으로 분쇄한 분말이다. EC(Ethyl Cellulose)와 α -Terpineol 그리고 BCA(n-Butyl Carbitol Acetate)를 무게비가 10:67.5:22.5가 되도록 혼합하여 vehicle을 제조하였다. 제조된 vehicle과 PZT 분말을 섞어 3-roll mixer와 conditioning mill을 이용하여 완전히 혼합된 paste 형태로 만들었다. 아세톤과 에탄올로 세척한 후 건조한 알루미늄 기판 위에 PZT paste를 스크린 인쇄(screen printer)를 이용 5회 인쇄하였다. 각 층을 인쇄 후 상온에서 10분 동안 평탄화(levelling)하고 hot plate에서 150°C의 온도로 15분간 건조시킨 후 다시 인쇄하는 과정을 5회 반복하였다. 500°C에서 1시간 동안 열처리하여 결합제와 유기물을 휘발시킨 후 750~1050°C에서 1시간 열처리하여 소결하였다. 승온 속도는 유기물 휘발 온도까지는 5°C/min, 소결 온도까지는 10°C/min으로 하였다. 소결 분위기는 공기 중과 Pb 분위기를 사용하였으며, Pb 분위기로 조절하기 위하여 PZT 소결체에서 일반적으로 사용하는 $\text{PbZrO}_3+10\text{ mol\% ZrO}_2$ 혼합분말을 사용하였다. 소결된 PZT 후막의 두께는 40~50 μm 였다. 전기적 특성을 측정할 수 있는 시편을 제조하기 위하여 알루미늄 기판 위에

Pt paste를 2회 스크린 인쇄한 후 1050°C에서 1시간 열처리하여 하부전극으로 사용하였다. 위에서 설명한 방법으로 PZT 후막을 제조한 후 그 위에 DC magnetron sputtering으로 Pt를 증착시켜 상부전극으로 사용하였다. 소결 후 X선 회절기기(Shimadzu, XD-D1)를 이용하여 형성된 상을 확인하였고, 주사전자현미경(RJ Lee Instrument, PSM-75)을 이용하여 후막의 표면, 단면의 미세구조를 관찰하였다. 임피던스 에널라이저(Impedance Analyzer, HP4192A)를 사용하여 유전율을 측정하였고, 강유전 측정기(Radiant Technologies, Inc., RT66A)와 고전압 증폭기(Radiant Technologies, Inc., RT6000 HVI)를 사용하여 P-E 이력곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pb 분위기(a)와 공기 분위기(b)에서 소결한 PZT 후막의 소결 온도에 따른 X선 회절 패턴의 변화이다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 것처럼 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막은 750°C에서 1050°C까지의 온도범위에서 페로브스카이트(perovskite) 단일상을 형성하고 있다. 또한 소결 온도가 1000°C 이상으로 증가함에 따라 {100}, {200} 면 등에 대한 X선 회절 피크가 분리되어 확실한 정방정상임을 보여 주고 있다. 1000°C 이하의 온도에서 소결한 PZT 후막에서는 정방정상을 보여 주는 회절 피크의 분리가 일어나지 않았는데, 이는 본 실험에서 사용한 PZT 분말의 평균 입자 크기가 0.3 μm 로 매우 작았으며 Fig. 2의 전자 현미경 사진으로부터 볼 수 있듯이 1000°C 이하에서 소결한 후막의 입자크기가 여전히 1 μm 이하로 매우 작기 때문에 {100}, {200} 면 등에 대한 X선 회절 피크가 분리되지 않고 폭이 넓은 하나의 피크로 존재하고 있다고 생각된다. 한편, Fig. 1(b)에서 볼 수 있는 것처럼 공기 중에서 소결한 PZT 후막의 소결 온도에 따른 X선 회절 패턴의 변화도 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막과 거의 동일하다. 하지만 950°C 이상의 공기분위기에서 소결한 시편에서는 PZT 페로브스카이트 상 이외에 소량의 파이로클로 상(pyrochlore phase)의 회절 피크가 함께 존재하고 있다. 이로부터 공기 중에서 소결한 PZT 후막의 경우 소결과정에서 상당량의 Pb 휘발이 발생하여 표면 근처에 Pb가 부족한 조성이 되었음을 알 수 있다.

Fig. 2는 800°C~1000°C의 온도에서 공기중과 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막의 표면 미세구조를 주사 전자 현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 2에서 (a)~(e)는 Pb 분위기에서 소결한 시편의 표면 미세구조이며 그림으로부터 소결 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가함을 알 수 있다. 한편 (f)~(j)는 공기 중에서 소결한 시편의 표면 미세구조이며 역시 소결 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였다. 그러나 공기 중에서 소결한 경우에는 950°C 이상의 온도에서 소결한 PZT 후막의 미세구조에서 침상의 입자가 제 2상으

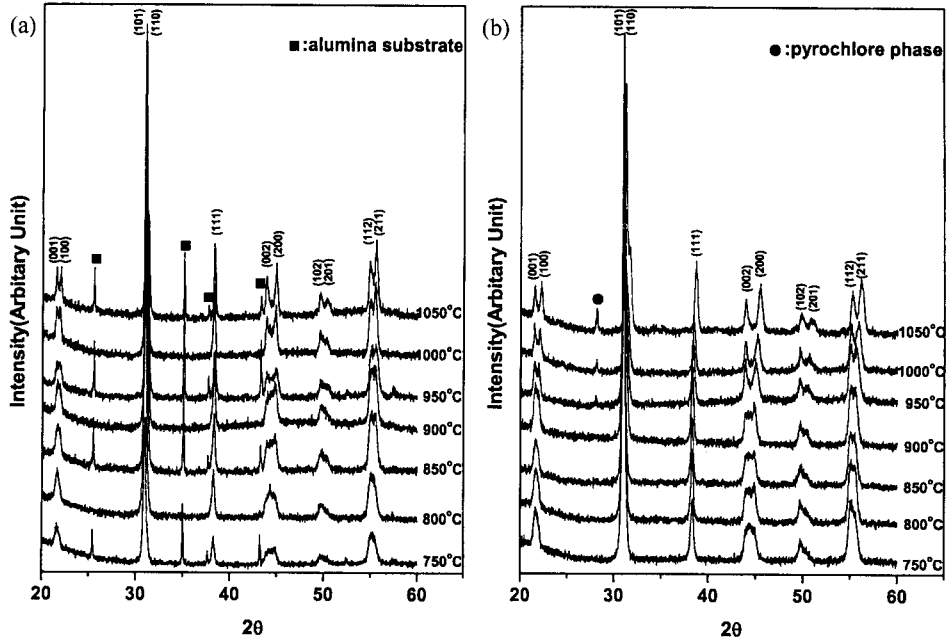


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PZT thick films sintered at various temperatures under (a) Pb atmosphere and (b) air.

Sintering Temp. / Atmosphere	Sintering Temp.				
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Pb					
Air					

Fig. 2. Surface morphologies of PZT thick films sintered at various temperatures under Pb atmosphere and air.

로 존재하고 있음을 볼 수 있으며, 이는 Fig. 1(b)에서 확인된 피로클로 상이라고 판단된다. 또한 전반적으로 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막이 공기 중에서 소결한 시편보다 더 치밀한 미세구조를 보이고 있다. PZT 벌크 세라믹스의 경우 소결 온도가 1000°C 이하의 저온이면 Pb 휘발이 많이 일어나지 않기 때문에 공기 중에서 소결하는 경우가 많다.¹²⁾ 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 PZT 후막의 경우는 800~1000°C의 낮은 온도에서 소결하였을 때도 소결 분위기가 미세구조에 큰 영향을 미치며, 이는 PZT 후막의 경우 벌크 세라믹스보다 비표면적(specific surface area)이

크기 때문에 800~1000°C의 저온에서도 Pb 휘발을 무시할 수 없음을 알 수 있으며, 더욱이 본 실험에서는 PZT 후막의 소결 온도를 감소시키기 위하여 평균 입자 크기가 약 0.3 μm인 PZT 분말을 사용하였기 때문에 Pb 증기압이 커서 휘발이 더욱 많이 발생하였다고 판단된다.¹³⁾

Fig. 3은 알루미늄 기판 위에 하부전극으로 Pt를 스크린 인쇄법으로 도포한 후 그 위에 PZT 후막을 제조한 시편의 단면 미세구조이다. Fig. 3(a), (b)는 각각 900°C의 Pb 분위기와 공기 중에서 소결한 시편의 단면 미세구조이며 오른쪽 미세구조는 왼쪽의 미세구조에서 PZT 후막 부분을 확대

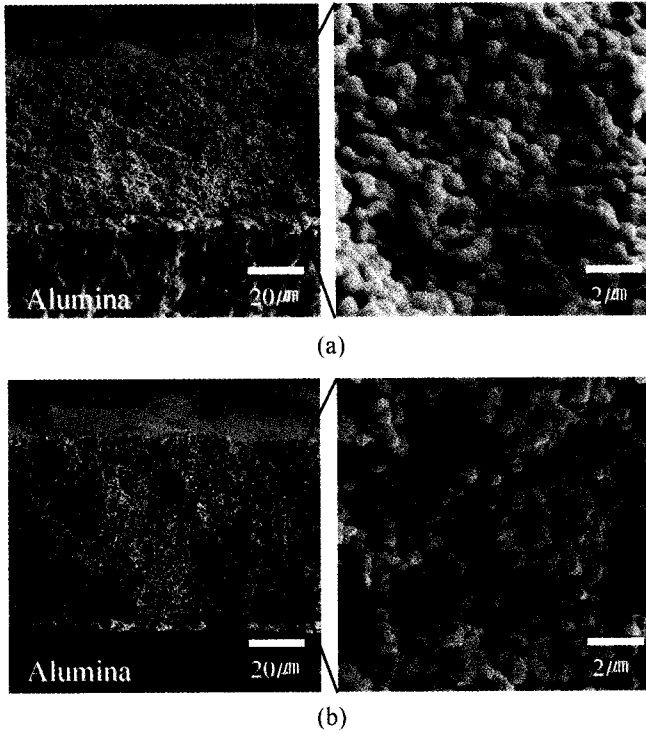


Fig. 3. Cross-sectional morphologies of PZT thick films on Pt/alumina sintered at 900°C under (a) Pb atmosphere and (b) air.

한 것이다. Fig. 2의 알루미늄 기판 위에 제조된 PZT 후막의 경우와 마찬가지로 Pb 분위기에서 소결한 시편의 미세구조가 더 치밀함을 볼 수 있다.

Fig. 4(a), (b)는 각각 900°C의 Pb 분위기와 공기 중에서 소결한 PZT 후막의 강유전 P-E 이력곡선(ferroelectric polarization-electric field hysteresis curve)이다. Pb 분위기에서 소결한 후막의 P-E 이력곡선은 잘 포화된 강유전체의 전형적인 모양을 보이고 있으며, 잔류분극(remanent polarization, P_r)과 항전계(coercive field, E_c)가 각각 $29.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $48.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다. 공기 중에서 소결한 시편의 P-E 이력곡선은 잘 포화되지 않았으며 누설전류가 큰 타원형 P-E 곡선 모양을 보이고 있다. 900°C의 공기 중에서 소결한 PZT 후막의 경우 X-선 회절 패턴에서는 나타나지 않았지만 후막 표면에서의 Pb 휘발로 인하여 Pb 공공 등의 이온 결합이 발생하여 Fig. 4(b)와 같은 누설전류가 포함된 타원형 이력곡선을 보이고 있다고 판단된다.¹⁴⁾ 또한 Pb 분위기에서 소결한 후막의 유전율은 1101로 공기 중에서 소결한 후막의 유전상수, 1088 보다 약간 더 큰 값을 보였다. 이처럼 900°C의 낮은 온도에서도 Pb 분위기에서 소결한 후막이 공기 중에서 소결한 후막보다 우수한 전기적 특성을 보이고 있는데, 이는 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막이 표면에서의 Pb 휘발이 억제되어 더욱 치밀한 미세구조를 이루었기 때문이라고 생각된다. PZT 벌크 세라믹스의 경우 1000°C

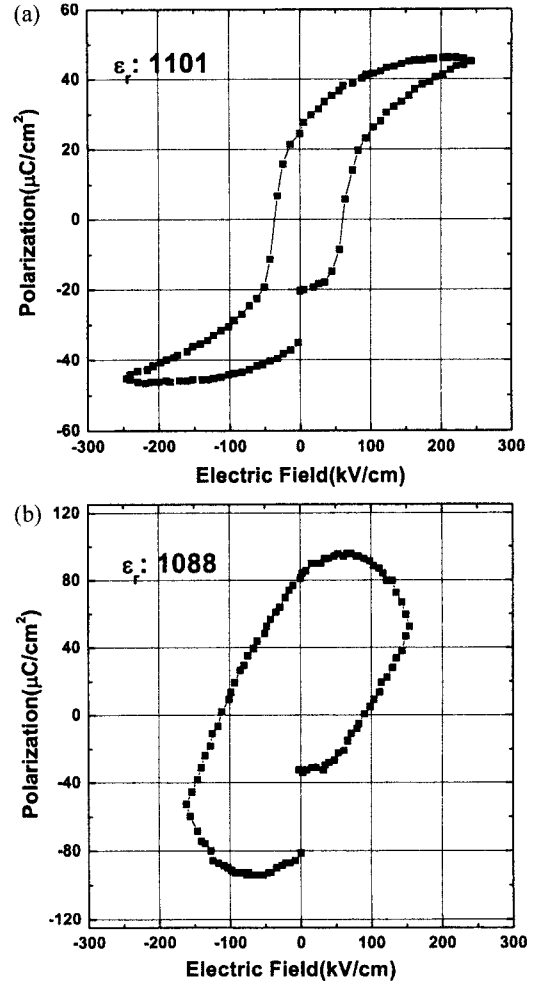


Fig. 4. P-E hysteresis of PZT thick films on Pt/alumina sintered at 900°C under (a) Pb atmosphere and (b) air.

내외의 온도에서 소결하여도 전기적 특성의 저하가 일어나지 않는 것은 표면에서의 소량의 Pb 휘발은 전체 부피에 비하여 매우 작은 영역이며, 일반적으로 전극을 도포하기 전에 소결된 표면을 연마하기 때문이라고 생각되며, PZT 후막을 공기 중에서 소결한 경우에는 두께가 수십 μm 로 벌크 세라믹스의 수십 분의 일로 작기 때문에 Pb가 휘발되는 영역이 상대적으로 크며 또한 표면 연마를 하지 않기 때문에 표면에서의 Pb 휘발이 전기적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

서브마이크론 크기의 저온소성용 PZT 조성 분말을 이용하여 스크린 인쇄법으로 알루미늄 기판 위에 PZT 후막을 제조하였다. 750~1050°C의 공기 또는 Pb 분위기에서 소결하여 소결 조건이 PZT 후막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막은 750~1050°C의 온도범위에서 페로브스카이트 단일 상을 형성하고 있었으나, 950°C 이상의 공기 중에서 소결한 PZT 후막은 파이로클로상이 제 2상으로 존재하고 있었다.
2. 소결 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였으며, Pb 분위기에서 소결한 시편이 공기 중에서 소결한 PZT 후막보다 치밀한 미세구조를 보였다.
3. 900°C의 Pb 분위기에서 소결한 PZT 후막은 잘 포화된 전형적인 강유전 P-E 이력곡선 모양을 보였으며, 잔류분극과 항전계가 각각 29.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 48.4 kV/cm이었다. 공기 중에서 소결한 시편의 P-E 이력곡선은 잘 포화되지 않았으며 누설전류가 큰 타원형 P-E 곡선 모양을 보였다.

REFERENCES

1. M. Koch, N. Harris, R. Maas, A. G. R. Evans, N. M. White and A. Brunnschweiler, "A Novel Micropump Design with Thick-film Piezoelectric Actuation," *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 49-57 (1997).
2. C. Lee, T. Itoh, R. Maeda and T. Suga, "Characterization of Micromachined Piezoelectric PZT Force Sensors for Dynamic Scanning Force Microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(5), 2091-2100 (1997).
3. R. Maeda, Z. Wang, J. Chu, J. Akedo, M. Ichiki and S. Yonekubo, "Deposition and Patterning Technique for Realization of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thick Film Micro Actuator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 7116-7119 (1998).
4. J. Akedo and M. Lebedev, "Piezoelectric Properties and Poling Effect of Pb(Zr,Ti)O₃ Thick Films Prepared for Microactuators by Aerosol Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(11), 1710-1712 (2000).
5. J. H. Lee, "Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ Ferroelectric Thick Films on Stainless Steel Substrates," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(10), 975-980 (2000).
6. Y. B. Kim, D. J. Choi, S. J. Yoon, H. J. Jung and T. S. Kim, "Preparation of PZT(52/48) Piezoelectric Thick Film by Screen Printing Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(8), 724-731 (2001).
7. C. Lucat, F. Menil and R. Von Der Muhll, "Thick-film Densification for Pyroelectric Sensors," *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 38-41 (1997).
8. Y. Jeon, J. Chung and K. No, "Fabrication of PZT Thick Films on Silicon Substrates for Piezoelectric Actuator," *J. Electroceramics IV*, **1**, 195-199 (2000).
9. V. Ferrari, D. Marioli and A. Taroni, "Thick-film Resonant Piezo-layers as New Gravimetric Sensors," *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 42-48 (1997).
10. T. Kubota, K. Tanaka and Y. Sakabe, "Formation of Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Zn,Nb)O₃ System Piezoelectric Thick Films in Low-temperature Firing Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5535-5538 (1999).
11. P. G. Jones, S. P. Beeby, P. Dargie, T. Papakostas and N. M. White, "An Investigation into the Effect of Modified Firing Profiles on the Piezoelectric Properties of Thick-film PZT Layers on Silicon," *Meas. Sci. Technol.*, **11**, 526-531 (2000).
12. O. Ohtaka, R. Von Der Muhll and J. Ravez, "Low-Temperature Sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics with the Aid of Oxyfluoride Additive: X-ray Diffraction and Dielectric Studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 805-808 (1995).
13. J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, pp. 20-21, John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.
14. J. H. Park, "Errors and Their Corrections in the Measurement of Dielectric Hysteresis in Ferroelectrics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(7), 667-671 (2001).