

스크린 프린팅으로 제작된 Pb(Zr,Ti)O₃ 후막의 제작과 전기적 특성

論 文
55C-9-2

Preparation and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thick Films Fabricated by Screen-Printing Method

朴 尙 萬* · 李 成 甲†
(Sang-Man Park · Sung-Gap Lee)

Abstract - PZT(80/0) 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 PZT thick films. A concentration of a coating solution was 0.5 mol/L and the number of coating was varied from 0 to 6.

The porosity decreased and the grain size increased with increasing the number of coatings. The thickness of the PZT-6(6: number of coatings) films was about 60 μm. The relative dielectric constant increased and the dielectric loss decreased with increasing the number of PZT(20/80) sol coatings. The relative dielectric constant and dielectric loss of the PZT-6 thick film were 275 and 3.5%, respectively. The remanent polarization, coercive field and breakdown strength of the PZT-6 film were 19.8 μC/cm², 13.7 kV/cm and 130 kV/cm, respectively.

Key Words : Ferroelectric, Thick Films, PZT, Sol-Gel Method, Spin-Coating

1. 서 론

PZT계 세라믹은 우수한 유전, 압전 및 초전특성을 가지고 있으며, 이러한 특성을 이용하여 압전변환소자, 비냉각 적외선 검출기 및 광학 재료 등 각종 전기 전자 디바이스로 활용을 위한 활발한 연구가 이루어져 왔다[1,2]. 강유전성 후막에 대한 연구는 microelectronic 그리고 micromechanical 분야로의 응용을 위해 광범위하게 진행되어 왔으며, 강유전성 후막의 우수한 유전성, 압전성 그리고 초전성을 이용하여 고주파 강유전성 SONAR 변환기, SAW 필터, 초전성 적외선 검출기, microelectro-micromechanical system 소자, torque 센서 및 습도센서와 같은 다양한 전자기 소자로서 응용이 되어 왔다[3,4]. 이러한 후막재료는 bulk 재료와 박막재료의 장점을 모두 가지고 있으며, 후막 소자는 저 전압과 고주파 동작뿐만 아니라 반도체 직접회로에 적용가능하며, bulk 소자의 특성에 근접한 우수한 특성을 나타낸다[5].

후막을 제작하는 방법에는 tape casting과 evaporation/sputtering법 등이 사용되지만 제조공정이 복잡하고 많은 결함의 발생하고 고가의 장비와 많은 시간이 요구되는 단점을 가지고 있다. 그러나 스크린 프린팅법은 후막의 제작과 패턴 형성이 쉽고 제조단가가 저렴한 장점을 가진다. 그러나 스크린 프린팅으로 제작한 후막은 제조 공정상 파우더를 paste화시키는 공정에서 많은 양의 고분자 물질을 사용으로 치밀화의

한계가 생겨 벌크에 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[6,7].

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃ (PZT(80/20)) 후막 위에 솔-젤법으로 합성한 Pb(Zr_{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. 실험 방법

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(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃ 분말제작공정은 Pb acetate와 2-methoxyethanol (2-MOE)의 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 전구체용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지 PZT 혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5M로 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수와 HNO₃을 등량 첨가하였다. 이와 같이 제작한 PZT(20/80) 전구체 용액은 밀폐된 시약병에서 24시간 동안 에이징 시킨 후 코팅 용액으로 사용하였다. 이상의 방법으로

† 교신저자, 正會員 : 慶尙大 세라믹工學科 敎授
E-mail : lsgap@gsnu.ac.kr

* 學生會員 : 慶尙大 세라믹工學科 碩士課程
接受日字 : 2006年 6月 5日
最終完了 : 2006年 7月 24日

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°C에서 10분간 소결하였다. 소결 시 Pb의 휘발을 보상하기 위해 기본 조성식에 과잉의 10mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편은 스핀 코팅법을 이용하여 PZT(20/80) coating solution을 2000rpm에서 30초간 각각 0, 2, 4, 6회 반복 코팅을 하였으며, 650°C에서 1시간 동안 소결하여 PZT 후막 시편을 제작하였다.

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

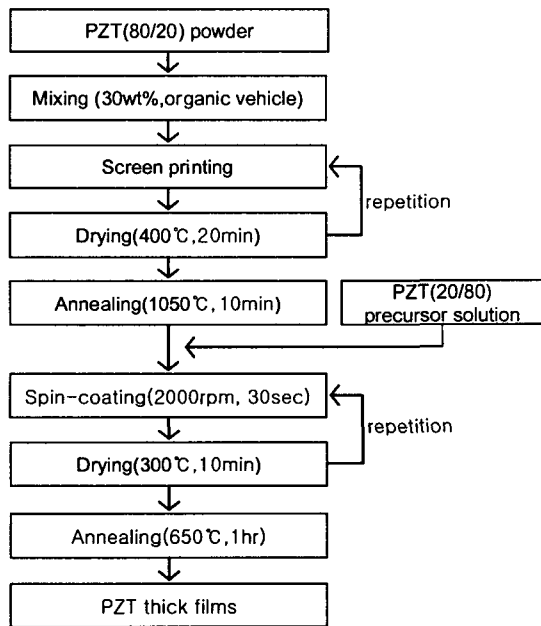


그림 1. PZT 후막의 제작과 열처리 공정
Fig. 1. preparation and heating schedule of PZT thick films.

3. 결과 및 토의

그림 2는 sol-gel법으로 제조한 PZT(80/20)분말의 DTA 분석 결과이다. DTA 분석 결과, 약 250°C 부근에서의 흡열피크는 수분과 유기 용매의 휘발에 기인한 것이며, 270°C에서 350°C사이의 유기 잔류물과 아세테이트계의 연소에 기인한 피크로 사료된다. 약 500°C부근의 완만한 흡열피크는 PbO와 TiO₂

와의 반응으로 Zr의 조성이 많음에 따라 반응온도가 높아지는 특성으로 인하여 반응이 넓은 영역의 온도에서 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 850°C에서의 발열피크는 다결정성 PZT상의 형성에 기인한 것이며, 약 850°C이상에서의 열량감소는 Pb의 휘발에 기인한 것으로 생각된다.

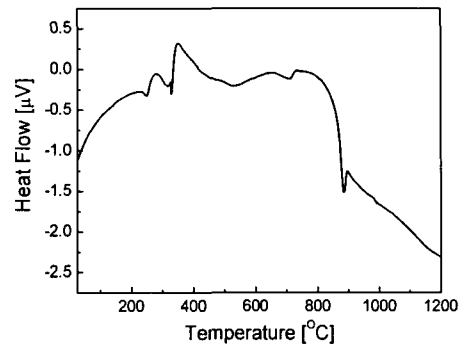


그림 2. PZT(80/20) 분말의 DTA 곡선
Fig. 2. DTA curves of the dried PZT (80/20) powders.

그림3은 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 코팅횟수에 따른 회절패턴의 변화는 나타나지 않았다. 이는 PZT(20/80) 코팅 용액의 농도가

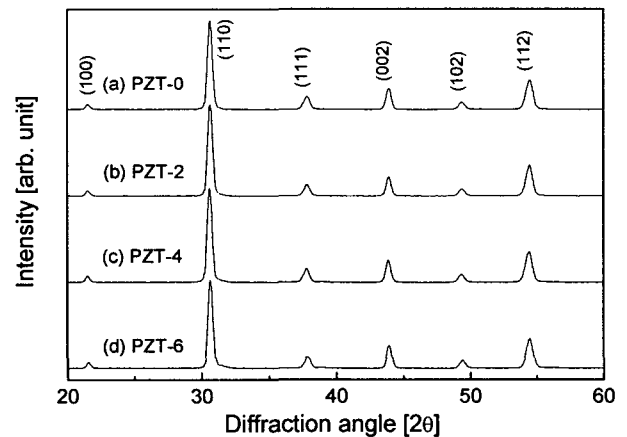


그림 3. PZT(80/20) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 모양 (PZT-N [N: 코팅횟수])
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the PZT thick films with variation of the number of PZT(20/80) sol coatings. (PZT-N [N: number of coatings])

0.5mol/L로 농도가 낮고, 코팅 횟수가 적어 조사한 X-선이 상의 PZT(20/80) 박막을 통과하였기 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 4는 PZT 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 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. PZT(20/80) 코팅 횟수에 따른 시편의 두께는 영향을 받지 않았으며, 모든 시편에서 평균 약 60 μ m 정도의 두께를 나타내었다.

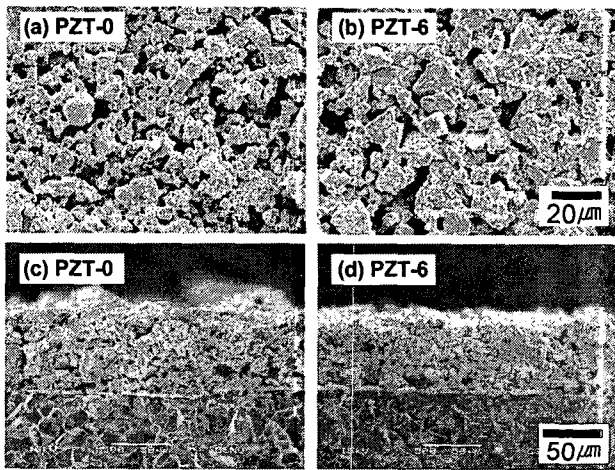


그림 4. PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 표면 및 단면의 미세구조

Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the PZT thick films with the variation of the number of PZT(20/80) sol coatings.

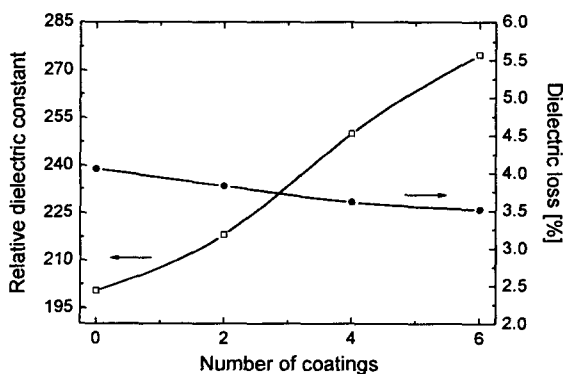


그림 5. 1kHz에서 PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss at 1 kHz of PZT thick films with the variation of the number of PZT(20/80) sol coatings.

그림 5는 PZT 후막의 PZT(20/80) 코팅 횟수에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅횟수가 증가함에 따라 PZT(20/80) 전구체 용액이 후막의 기공 사이에 침투됨에 따라 미세기공이 감소하였으며, 또한 입자간의 접촉 면적이 증가하여 강유전성 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 유전손실 특성은 PZT(20/80)의 코팅 횟수에 대한 크게 의존하지 않았으며, 이는 미세구조에서 관찰한바와 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.

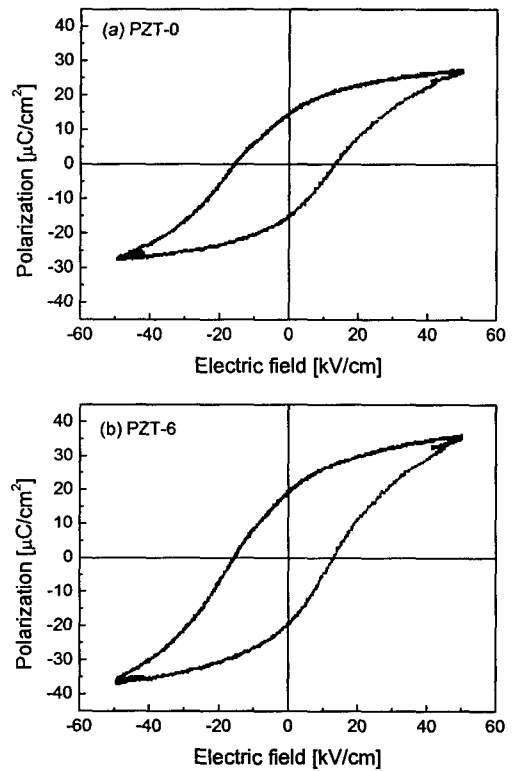


그림 6. PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 P-E 이력곡선
Fig. 6. P-E hysteresis loops of the PZT thick films with the number of PZT(20/80) sol coatings.

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. PZT(20/80) 코팅 횟수가 증가함에 따라 강유전성의 입자의 크기는 증가한 반면 소극전계를 일으키는 기공의 분포가 감소하지 않았기 때문으로 생각된다[9]. PZT(20/80) 코팅 횟수에 따른 항전계의 감소 특성은 강유전성 입자의 크기가 증가함에 따라 단위 체적 당 분역 회전의 마찰력 감소에 기인한 것으로 생각된다[10]. PZT(20/80) 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편의 경우 잔류분극 및 항전계는 각각 19.8 μ C/cm²

와 13.7 kV/cm의 비교적 양호한 특성을 나타내었다. 그림 8은 PZT 후막 시편의 인가 전계에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 누설전류밀도는 인가 전계 0-80 kV/cm의 범위에서 1.5×10^{-8} A/cm² 이하의 양호한 특성을 나타내었다. PZT(20/80) 용액을 코팅하지 않은 PZT-0 시편의 경우 절연파괴 강도는 약 80kV/cm의 특성을 나타낸 반면, 6회 코팅한 PZT-6 시편의 경우 130 kV/cm의 크게 증가한 특성을

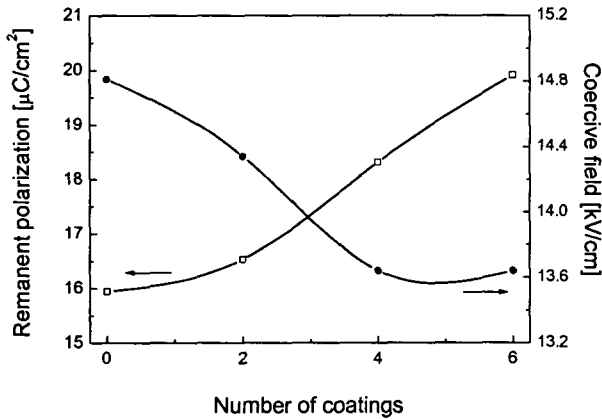


그림 7. PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 잔류 분극 및 항전계

Fig. 7. Remanent polarization and coercive field of PZT thick films with the number of PZT(20/80) sol coatings.

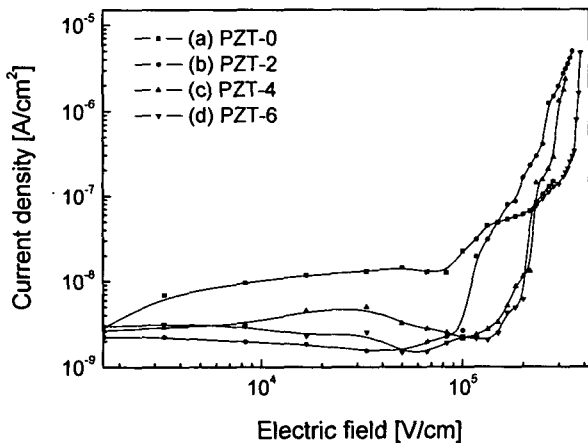


그림 8. PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 전류밀도
Fig. 8. Current densities of the PZT thick films with the number of PZT(20/80) sol coatings.

나타내었다. 이는 코팅한 PZT(20/80) 용액이 입자 사이에 분포함에 따라 입자간의 미세 간극을 메워주는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 그리고 PZT(20/80) 용액의 코팅 횟수에 따라 절연파괴강도가 높아지는 의존성을 나타내었다. 미세구조 결과에서 보았듯이 PZT(20/80) 용액의 코팅횟수를 증가함에 따라서 미세간극을 조금씩 채워나가고 이로 인하여 절연파괴 강도가 조금씩 높아지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(80/20) 분말과 PZT(20/80) 전구체 용액을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하고 스핀 코팅법으로 전구체 용액을 코팅을 하여 PZT 후막 시편을 제작하였으며, 코팅 횟수에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다.

1. DTA 분석 결과, PZT(80/20)분말의 결정화온도는 약 85 0°C이며, PZT(20/80) 코팅횟수에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 능면체정계 구조의 PZT(80/20) 단일 결정상을 나타내었다.
2. PZT(20/80) 용액 코팅횟수가 증가함에 따라 미세구조는 용액의 침투로 인하여 기공이 감소하고 치밀화 되는 경향을 보였으며, 평균 시편의 두께는 약 60μm 이었다.
3. 유전상수는 PZT(20/80) 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하여 6회 코팅 시 275으로 양호한 특성을 나타내었다. 유전손실은 코팅횟수가 증가함에 따라 감소하여 6회 코팅 시 3.5%를 나타내었다.
4. 강유전 특성은 코팅횟수가 증가함에 따라 좋아져 6회 코팅 시 잔류분극 및 항전계는 각각 19.8 μC/cm²와 13.7 kV/cm의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.
5. 모든 시편에서 누설전류밀도는 인가 전계 0-80 kV/cm의 범위에서 1.5×10^{-8} A/cm² 이하의 양호한 특성을 나타내었으며, 절연파괴강도는 PZT(20/80) 용액 코팅횟수에 따라 차츰 증가하여 6회 코팅한 PZT-6 시편의 경우 130 kV/cm의 크게 증가한 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).

이 연구에 참여한 연구자(의 일부)는 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았음.

참 고 문 헌

- [1] D. Y. Jeong, Zhang, and H. B. Hwang, "Dependence of Domain stability on the Thickness of the Tetragonal 0.88Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.12PbTiO₃", 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, "Piezoelectric properties of PZT-PMN cermic for large displacement Device Application", Trans. EEM, Vol. 5, No. 2, p. 76, 2004.
- [3] Y. H. Son, K. T. Km, and C. I. Kim, "Ferroelectric properties of Tb-doped PZT thin films prepared by sol-gel process", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 9, p. 947, 2004
- [4] T. Futakuchi, Y. Matsui, and M. Adachi, "Preparation

of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thick Films by Screen Printing”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 5528, 1999.

- [5] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Mlal, E. Joseph, and M. Collet, "V piezo-mechanical characterization of PZT thick films screen printed of alumina substrate", Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, 2002.
- [6] L. Simon. Le Dren and P. Gonnard, "PZT and PT screen printed thick films", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1441, 2001.
- [7] J. F. Fenandez and E. Nieto, "Processing and microstructure of porous and dense PZT thick films of Al_2O_3 ", J. of Materials Science, Vol. 30, p. 5399, 1995.
- [8] R. W. West and J. Xu, "PbTiO₃ films from Metalloorganic precursors", Ferroelectrics Vol. 35, No. 6, 1988.
- [9] K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 56, p. 82, 1973.
- [10] G. H. Lee and K. Ch. Kang, "Ceramic Eng. for Dielectric", Dae Kwang p. 653, 2002.

저 자 소 개



박 상 만 (朴 尙 萬)

1980년 3월 31일생. 2006년 경상대학교 세라믹공학과 학사졸업. 현재 경상대학교 세라믹공학과 석사과정.

Tel : 055-751-5333

E-mail : psm80@nate.com



이 성 갑 (李 成 甲)

1963년 5월 1일생. 광운대학교 전자재료공학과 졸업(학사), 1987년 광운대학교 전자재료공학과 졸업(석사), 1992년 광운대학교 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 경상대학교 세라믹 공학과 부교수.

Tel : 055-751-5333

E-mail : lsgap@gsnu.ac.kr