

PZT 후막의 미세 구조적 특성에 조성과 전구체 용액의 코팅이 미치는 영향

Effect of Composition and Coating of Precursor Solution on a Micro Structural Properties of PZT Thick Films

박상만¹, 노현지¹, 이성갑^{1,a}
(Sang-Man Park¹, Hyun-Ji Noh¹, and Sung-Gap Lee^{1,a})

Abstract

The influence of the number of solution coatings on the densification of the PZT thick films was studied. PZT powder and PZT precursor solution was prepared by a sol-gel method and PZT thick films were fabricated by the screen-printing method on the alumina substrates. The powder and solution of composition were (A) PZT(80/20)/PZT(20/80), (B) PZT(70/30)/PZT(30/70) and (C) PZT(60/40)/PZT(40/60), (D) PZT(52/48)/PT. The coating and drying procedure was repeated 4 times. And then the PZT 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 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 μm . A grain size was increased with increasing the coating number. All PZT thick films showed the typical XRD patterns of a typical perovskite polycrystalline structure. The relative dielectric constant of PZT thick films was improved 30-100 % as the number of coatings.

Key Words : Densification, Thick films, Precursor, Screen-printing, Spin-coating

1. 서 론

대표적인 강유전성 재료인 PZT는 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 특성을 가지고 있어 bulk뿐만 아니라 후막 형태로 여러 가지 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다[1]. 특히, 최근 전자-기계 복합 부품의 극소화 및 집적화에 대한 요구는 MEMS (Microelectromechanical system)라 불리는 마이크로 디바이스와 마이크로 시스템에 대한 활발한 연구로 이어지고 있으며, MEMS 기술을 이용한 센서 및 액츄에이터의 제작에 있어서

고감도, 고출력, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지는 PZT 기반소자에 대해 많은 관심이 집중되고 있다[2-4].

이러한 PZT는 강유전체인 PbTiO_3 와 반강유전체인 PbZrO_3 의 고용체로서 고온에서는 입방정구조인 상유전상으로 존재하며, 상온에서는 조성비 (Zr/Ti)에 따라 정방정계, 능면체정계, 사방정계구조를 갖는다. 특히 Zr/Ti 비가 52/48부근의 상경계 영역(MPB)에서 우수한 유전성, 압전성, 초전성 및 전기 광학적 특성을 나타내기 때문에 이를 이용한 초음파 센서나 표면 탄성파 소자 등의 압전트랜듀서, 적외선 센서, 광변조기나 광스위치 등의 응용을 위해 많은 연구가 되고 있다[5]. 그러나 이러한 액츄에이터, 압전변환소자, 및 각종 검출기로서의 응용을 위해서는 큰 변위와 높은 출력이 요구되기 때문에, 시편의 후막화는 필수적이다. 이는 후막의

1. 경상대학교 공학연구원 세라믹공학과, *i*-cube 사업단 (경남 진주시 가좌동 900)

a. Corresponding Author : lsgap@gnu.ac.kr

접수일자 : 2006. 9. 6

1차 심사 : 2006. 9. 29

심사완료 : 2006. 10. 10

시편이 박막에서 얻을 수 없는 높은 변위 및 내전압 특성, 그리고 용이한 제작 공정 등의 장점을 가지고 있기 때문이다[6]. 하지만 이러한 PZT 후막은 시편 제작 시 포함된 고분자물질의 휘발에 따른 기공의 형성으로 bulk와 달리 낮은 밀도를 나타내는 문제점을 가지고 있다. 이러한 원인에 의해 제조된 PZT 후막의 전기적 성질 및 기계적 성질은 같은 조성의 박막 및 bulk에 비해 크게 떨어진다[7,8].

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 PZT(80/20), PZT(70/30), PZT(60/40), PZT(52/48) 후막 위에 솔-젤법으로 합성한 PZT(20/80), PZT(30/70), PZT(40/60), PT 전구체 용액을 각각 스핀 코팅하여 후막 시편을 제작하고자 하며, PZT 후막의 시편의 조성과 전구체 용액의 코팅 횟수의 변화에 따른 치밀화와 구조적 특성의 변화를 조사하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 솔-젤법을 이용하여 $Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O_3$, $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$, $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말과 $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$, $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$, $PbTiO_3$ 전구체 용액을 제작하였다. 먼저 Pb acetate와 2-methoxyethanol의 혼합 용액을 125 °C에서 완전 용해시켜 수분을 제거하였으며, 여기에 2-methoxyethanol에 용해시킨 Zr-과 Ti-를 첨가하여 혼합 용액을 제작하였다. 그 후, 용액의 안정화와 가수분해를 위해 2-methoxyethanol과 H₂O를 첨가하여 젤화 반응시켰으며, 이를 완전건조를 시킨 후 하소하였다.

전구체용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지 혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5 M로 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수와 HNO₃을 등량 첨가하였다. 이와 같이 제작한 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 °C에서 10분간 소결하였다. 소결 시 Pb의 휘발을 보상하기 위해 기본 조성식에 과잉

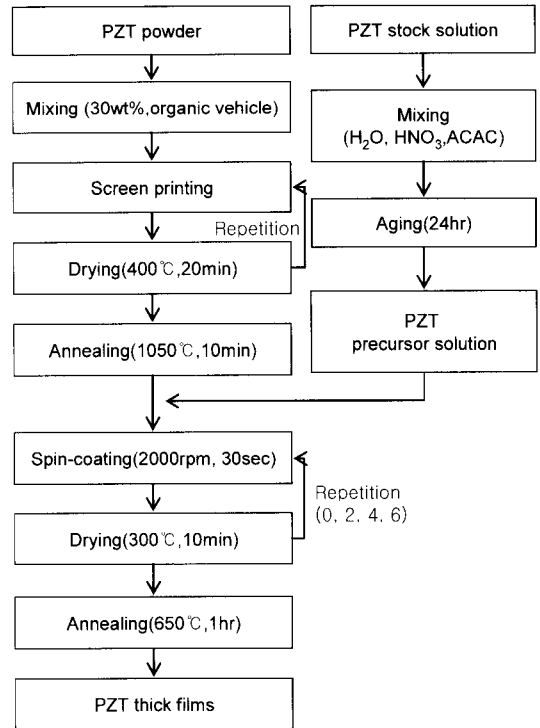


그림 1. PZT 후막의 제작과 열처리 공정.

Fig. 1. Preparation and heating schedule of PZT thick films.

의 10 mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편은 스핀 코팅법을 이용하여 PT coating solution을 2000 rpm에서 30초간 각각 0, 2, 4, 6회 반복 코팅을 하였으며, 650 °C에서 1시간 동안 소결하여 PZT 후막 시편을 제작하였다.

Solution 코팅횟수에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 PZT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray 회절 분석을 하였다. PZT 후막의 solution에 의한 조성의 변화를 관찰하기 위해 EDS 성분분석을 하였으며, solution에 의한 치밀화 정도가 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 PZT 시편에 screen printing법으로 Ag paste를 코팅하여 상부전극을 형성시킨 후, 100 °C에서 15분간 직류 30 kV/cm의 전계를 인가하여 분극처리를 하였다. 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였으며, 그림 1은 PZT 후막의 열처리 조건 및 제작공정을 나타낸 것이다.

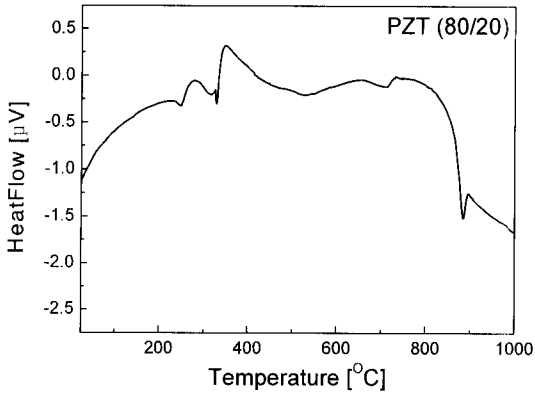


그림 2. 건조된 PZT(80/20) 분말의 DTA 곡선.
Fig. 2. DTA curves of the dried PZT(80/20) powder.

3. 결과 및 고찰

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 TiO₂와의 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 3은 전구체 용액의 조성과 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 분석 결과이다. 조성과 코팅횟수에 관계없이 모든 시편에서 pyrochlore상과 같은 이차상이 없는 전형적인 능면체정계의 다결정성 perovskite 구조를 나타내고 있다. 조성과 코팅횟수에 따른 회절패턴의 변화는 나타나지 않았다. 이는 전구체 용액의 코팅 용액의 농도가 0.5 mol/L로 농도가 낮고, 코팅 횟수가 적어 조사한 X-선이 상부의 전구체 용액의 코팅으로 생성된 박막을 투과하였기 때문으로 생각되며, 향후 전구체 용액의 코팅에 따른 결정구조의 변화에 대한 검증을 위해서는 코팅 용액의 농도와 횟수에 대해 좀 더 많은 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 4는 전구체 용액의 조성과 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 표면의 미세구조를 나타낸 것이

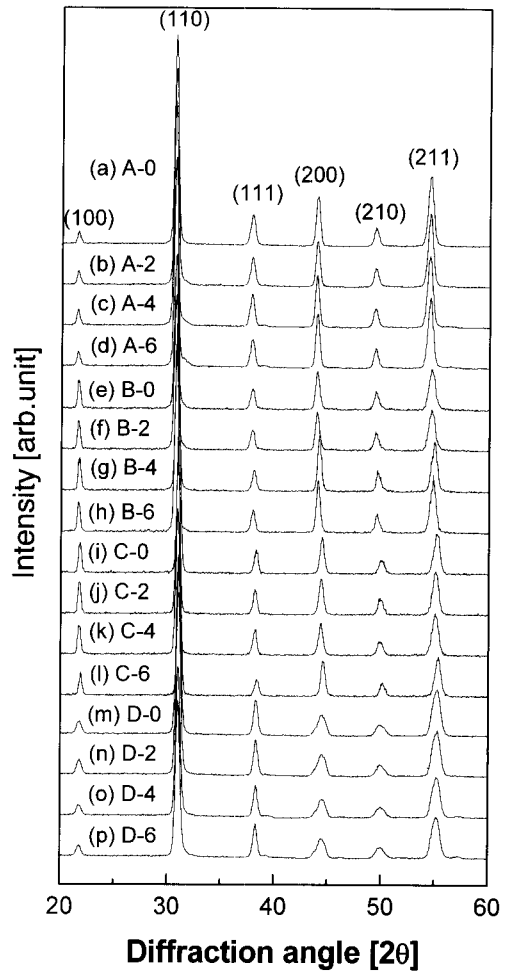


그림 3. 조성과 solution 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 모양.(A: PZT(80/20)/PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the PZT thick films with variation of the number of the composition and sol coatings.(A: PZT(80/20)/PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

다. 전구체 용액을 코팅하지 않은 시편의 경우, 일반적인 스크린 프린팅법으로 제작한 후막 시편에서 나타나는 작은 입자 크기와 많은 기공이 분포하고 있는 미세구조를 나타내었다. 그러나 전구체 용액의 코팅 횟수가 증가함에 따라 작은 기공들은 점차 제거되며, 입자의 크기는 증가하는 특성을 나

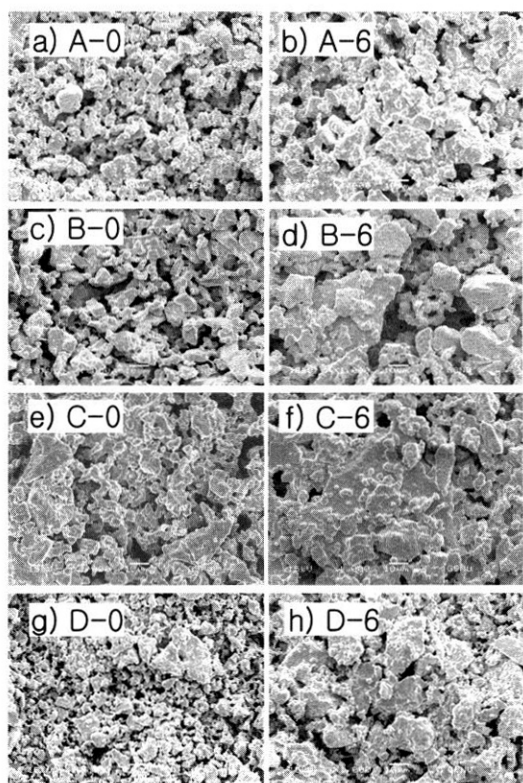


그림 4. 조성과 solution 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 표면의 미세구조.(A: PZT(80/20)/PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

Fig. 4. Surface SEM micrographs of the PZT thick films with the variation of the composition and number of solution coatings.(A: PZT(80/20) /PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

타내었다. 이는 코팅 용액이 입자 사이에 침포하여 입자간의 결합을 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 그러나 용액을 6회 코팅시킨 시편의 경우 거대 기공이 분포하고 있으며, 이는 본 연구에서 선택한 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. 후막시편의 두께는 조성과 전구체 용액의 코팅횟수에 관계없이 약 60 μm의 두께를 나타내었다.

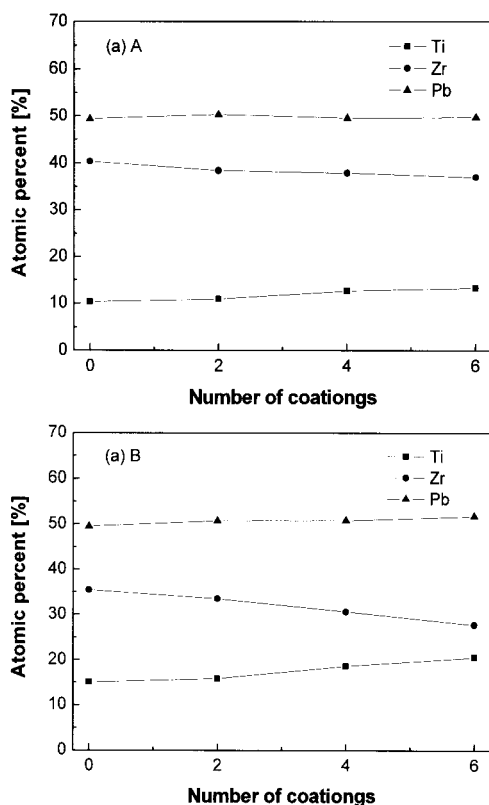


그림 5. 조성과 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 EDS 성분분석.((a): A- PZT(80/20)/PZT(20/80), (b) B- PZT(70/30)/PZT(30/70))

Fig. 5. EDS of the PZT thick films with the composite and number of sol coatings.((a): A- PZT(80/20)/PZT(20/80) (b) B- PZT(70/30)/PZT(30/70))

그림 5는 조성과 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 EDS 성분분석을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 전구체 용액의 코팅으로 인한 조성의 변화를 관찰할 수 있으며, 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 관계없이 Pb의 mol%는 50 %내외의 일정한 값을 가지고 있으며, 이는 열처리 과정 중에 Pb의 휘발이 과잉으로 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 전구체 용액을 코팅하지 않은 시편 (a)는 Zr/Ti는 80/20로 분말의 조성을 나타내고 있으며, (b)는 Zr/Ti는 70/30의 분말 조성을 나타내고 있다. 전구체 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 Ti의 mol%는 증가하고, Zr의 mol%는 감소하는 경향을 보였다. 이는 전구체 용액의 코팅으로 인한 박막의 생성으로 인한 것으로 사료된다.

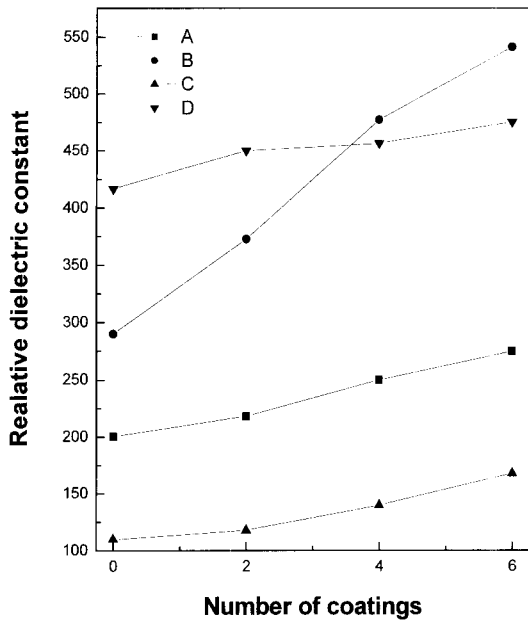


그림 6. 전구체 용액의 조성과 solution 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 1 kHz에서의 유전상수.(A: PZT(80/20)/PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

Fig. 6. Relative dielectric constant at 1 kHz of PZT thick films with the variation of the precursor solution of composition and the number of coatings.(A: PZT(80/20)/ PZT (20/80), B: PZT(70/30) /PZT(30/70), C: PZT(60/40)/PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

그림 6은 전구체 용액의 조성과 코팅 횟수에 따른 1 kHz에서의 PZT 후막의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 모든 조성에서 코팅 횟수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅횟수가 증가함에 따라 전구체 용액이 후막의 기공 사이에 침투됨에 따라 미세기공이 감소하였으며, 또한 입자간의 접촉 면적이 증가하여 강유전성 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 판단된다. 전구체 용액의 코팅으로 인하여 유전상수의 30-100 %정도의 상승을 가져왔으며, 전구체 용액의 농도와 코팅횟수를 증가시키면 유전상수를 더욱 향상시킬 수 있을 것이라 판단된다.

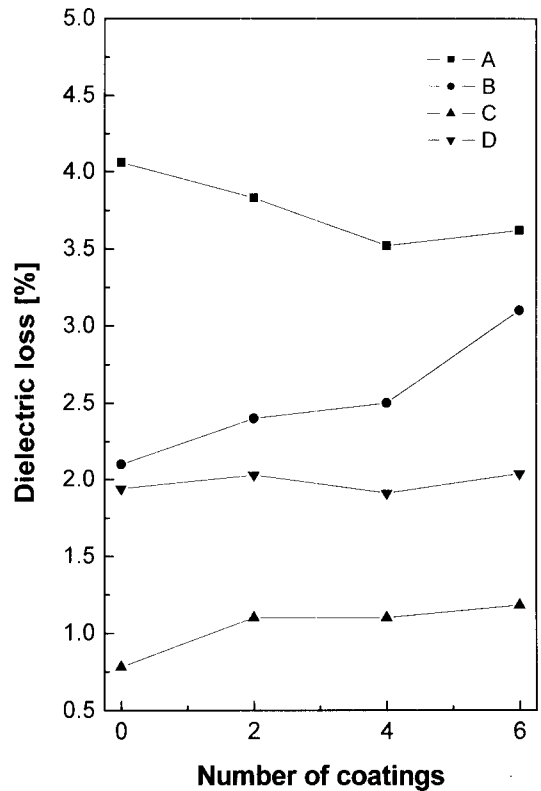


그림 7. 전구체 용액의 조성과 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 1 kHz에서의 유전손실.(A: PZT(80/20)/PZT(20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT(60/40)/ PZT(40/60), D: PZT(52/48)/PT)

Fig. 7. Dielectric loss at 1 kHz of PZT thick films with the variation of the precursor of composition and the number of coatings.(A: PZT(80/20)/ PZT (20/80), B: PZT(70/30)/PZT(30/70), C: PZT (60/40)/ PZT(40/60), D: PZT (52/48)/PT)

그림 7은 전구체 용액의 조성과 코팅 횟수에 따른 1 kHz에서의 PZT 후막의 유전손실을 나타낸 것이다. 유전손실 특성은 조성과 용액의 코팅 횟수에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅 횟수가 증가하여도 시편 내 거대 기공이 분포하였기 때문으로 생각된다. 그리고 조성에 따라 파우더의 입도차이로 인하여 후막 코팅 시 기공의 크기 차이로 인하여 유전손실의 평균값은 조성에 따라서 차이를 나타내었다. 용액을 6회 코팅시킨 모든 조성의 시편에서 유전손실은 4.0 %이하의 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 분말과 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$, PbTiO_3 전구체 용액을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하고 스펀 코팅법으로 전구체 용액을 각각 코팅을 하여 PZT 후막 시편을 제작하였으며, 조성과 코팅 횟수에 따른 치밀화와 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다.

1. DTA 분석 결과, PZT(80/20)분말은 약 850 °C에서 다결정성 PZT상을 형성하였다.
2. 전구체 용액의 조성과 코팅횟수에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 능면체정계 구조의 다결정상을 나타내었다.
3. 모든 조성에서 전구체용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 미세구조는 용액의 침투로 인하여 기공이 감소하고 치밀화 되는 경향을 보였다.
4. 전구체 용액의 코팅으로 인한 PZT 후막의 조성의 변화를 관찰할 수 있었으며, 코팅횟수가 증가함에 따라 Zr의 mol비는 감소하고, Ti의 mol비는 증가하였다.
5. 유전상수는 모든 조성에서 전구체 용액의 코팅횟수가 증가하였다. 전구체 용액의 코팅으로 30-100 %의 유전상수가 증가하였다.
6. 유전손실은 조성과 용액의 코팅 횟수에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 전구체 용액을 6회 코팅시킨 모든 조성의 시편에서 유전손실은 4.0 %이하의 우수한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics history and technology", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 8, No. 4, p. 797, 1999.
- [2] N. Setter, "Electroceramics : Looking ahead", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 10, p. 1279, 2001.
- [3] S. P. Beeby, A. Blackburn, and N. M. White, "Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems", J. Micromech. Microeng., Vol. 9, No. 3, p. 218, 1999.
- [4] R. A. Dorey and R. W. Whaymore, "Electro-ceramic thick film fabrication for MEMS", J. Electroceramics, Vol. 12, No. 1-2, p. 19, 2004.
- [5] Y. Xu, "Ferroelectrics materials and their applications", Journal of Modern Optics, Vol. 39, No. 5, p. 1162, 1992.
- [6] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Mlal, E. Joseph, and M. Collet, "A piezo-mechanical characterization of PZT thick films screenprinted on alumina substrate", Sensors and Actuators A, Vol. 96, p. 157, 2002.
- [7] R. Mass, M. Kock, N. R. Harris, N. M. White, and A. G. R. Evans, "Thick-film printing of PZT onto silicon", Materials Letters, Vol. 31, p. 109, 1997.
- [8] C. Lucat, F. Menil, and R. V. D. Muhll, "Thick-film densification for pyroelectric sensor", Meas. Sci. Technol., Vol. 8, p. 38, 1997.