

스크린 프린팅법으로 제작한 PZT 후막의 치밀화와 전기적 특성

Densification and Electrical Properties of Screen-printed PZT Thick Films

박상만¹, 이성갑^{1,a}

(Sang-man Park¹ and Sung gap Lee^{1,a})

Abstract

Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT(52/48)) thick films were fabricated by the screen-printing method on the alumina substrates, and PbTiO_3 (PT) precursor solution, which prepared by sol-gel method, was spin-coated on the PZT(52/48) thick films to obtain a densification. Its structural and electrical properties of the PZT(52/48) thick films with the treatment of PT precursor solution coating were investigated. The particle size of the thick films was increased with increasing the number of coatings and 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 PT sol coatings. The relative dielectric constant and dielectric loss of the PZT 6 thick film were 475 and 2 %, respectively. The remanent polarization, coercive field and breakdown strength of the PZT-6 film were 32.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 15 kV/cm and 60 kV/cm , respectively.

Key Words : Ferroelectric, Thick films, Thin films, Sol-gel method, Spin-coating, Multilayer

1. 서론

현재 전자재료용 세라믹으로서 가장 널리 이용되는 재료로는 ABO_3 의 일반식으로 표현되는 페로브스카이트형 물질이다. 그 중에서 강유전성의 PbTiO_3 와 반강유전성의 PbZrO_3 를 고용시킨 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) 세라믹은 Zr/Ti의 조성비에 따른 다양한 전기적 특성 및 우수한 압전성과 안정한 온도특성 등을 가지고 있어 BaTiO_3 계 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 구조

도 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[5]. 하지만 이러한 특성에도 불구하고 PZT 후막에 관한 연구는 국내외적으로 일부에서만 진행되고 있는 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[6,7].

1. 경상대학교 공학연구원 세라믹공학과
(경남 진주시 가좌동 900)

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

접수일자 : 2006. 4. 28

1차 심사 : 2006. 5. 8

2차 심사 : 2006. 5. 25

심사완료 : 2006. 5. 29

본 연구에서는 후막 시편이 가지고 있는 치밀화의 문제를 해결하기 위해 스크린 프린팅법으로 제작한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT(52/48)) 후막 위에 솔-젤법으로 합성한 $PbTiO_3$ (PT) 전구체 용액을 스펀 코팅하여 후막 시편을 제작하고자 하며, 이렇게 제작한 시편에 대해 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 구조적, 전기적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 솔-젤법을 이용하여 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말과 $PbTiO_3$ 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 H_2O 를 첨가하여 젤화 반응시켰으며, 이를 100 °C에서 12시간 동안 완전건조를 시킨 후, 850 °C에서 2시간 동안 하소하였다. $PbTiO_3$ 전구체용액의 제작공정은 PZT 분말의 제작공정과 동일하며, 단지 PT 혼합 용액을 상온으로 냉각시키는 과정에서 stock solution의 농도를 0.5 M로 조절하였으며, stock solution을 수화시키기 위해 증류수와 HNO_3 을 등량 첨가하였다. 이와 같이 제작한 PT 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 과잉의 10 mol% Pb를 첨가하였으며, PbO 분위기 소결법을 이용하였다. 소결시킨 시편은 스펀 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.

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 시편

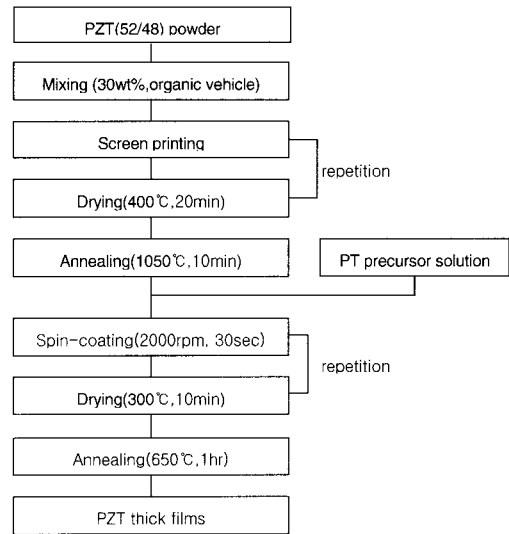


그림 1. PZT 후막의 제작공정.

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

의 전기적 특성을 관찰하기 위하여 screen printing법으로 Ag paste를 코팅하여 상부전극을 형성시킨 후, 100 °C에서 15분간 직류 30 kV/cm의 전계를 인가하여 분극처리를 하였다. 시편의 정전 용량과 유전손실은 LCR 메타를 이용하여 측정하였으며, 인가 전계에 따른 분극 및 항전계 특성은 Ferroelectric test system (RT 66A)을 이용하여 측정하였다. 그리고 시편의 누설전류 특성은 Electrometer (Keithley 619)를 이용하여 측정하였다. 그림 1은 PZT 후막의 열처리 조건 및 제작공정을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 sol-gel법으로 제조한 PZT(52/48)분말의 TGA-DTA 분석 결과이다. TGA 분석 결과, PZT 분말의 중량변화는 3개의 영역으로 구분되며, 첫 번째 30 °C에서 220 °C의 범위의 약 1 mg 정도의 초기 중량 감소 영역은 분말에 흡수되어 있던 수분과 솔벤트류의 증발에 기인한 것이며, 220 °C에서 310 °C 범위의 2차 영역에서는 약 3 mg 정도의 중량 변화가 발생하였다. 이는 아세테이트 계 물질과 유기물 등의 연소에 기인한 것으로 생각되며, 그리고 300 °C 부근에서의 발열 피크는 이

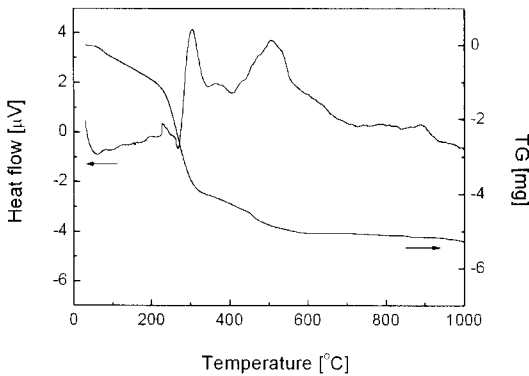


그림 2. PZT(52/48) 분말의 DTA/TGA 곡선.
 Fig. 2. DTA/TGA curves of the dried PZT (52/48) powders.

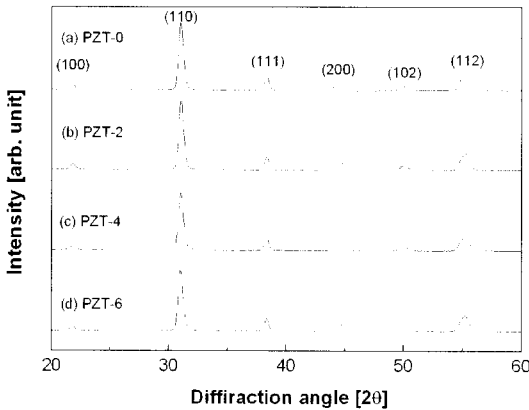


그림 3. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 X-선 회절 모양.
 Fig. 3. X ray diffraction patterns of the PZT thick films with variation of the number of PT sol coatings.

러한 반응을 뒷받침하고 있다. 그리고 320 °C에서 600 °C 부근의 3차 영역에서의 약 1 mg 정도의 중량변화는 유기 화합물의 분해와 무기상의 형성에 기인한 것이다[8]. 500 °C에서의 발열피크는 다결정성 PZT상의 형성에 기인한 것이며, 약 890 °C에서의 작은 중량변화를 동반한 발열피크는 Pb의 휘발에 기인한 것으로 생각된다.

그림 3은 PZT 후막의 X-선 회절 분석 결과이다. 모든 시편에서 pyrochlore상과 같은 이차상이 없는 전형적인 능면체정계 구조의 PZT(52/48) 단일 결정상을 나타내었으며, PT 전구체 용액의 코

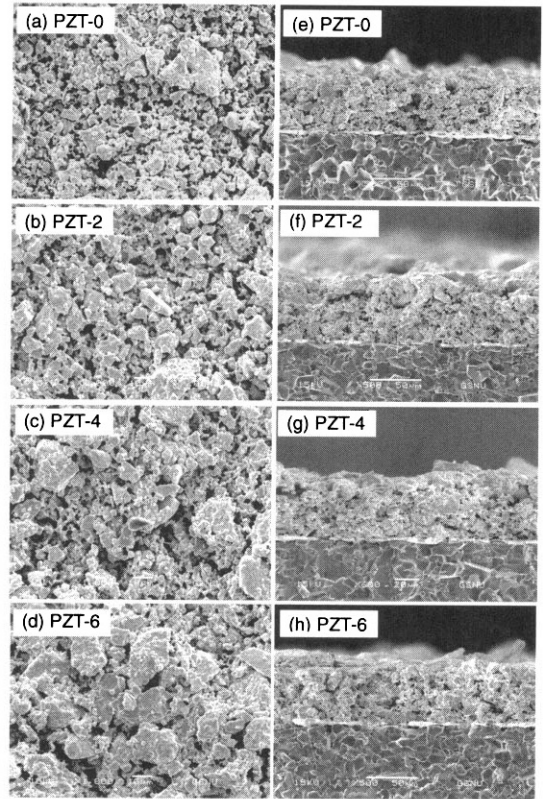


그림 4. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 표면 및 단면의 미세구조.
 Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the PZT thick films with the variation of the number of PT sol coatings.

팅횟수에 따른 회절패턴의 변화는 나타나지 않았다. 이는 PT 코팅 용액의 농도가 0.5 mol/L로 농도가 낮고, 코팅 횟수가 적어 조사한 X-선이 상부의 PT 박막을 투과하였기 때문으로 생각되며, 향후 PT 전구체 용액의 코팅에 따른 결정구조의 변화에 대한 검증은 위해서는 코팅 용액의 농도와 횟수에 대해 좀 더 많은 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 4는 PZT 후막의 PT 전구체 용액의 코팅 횟수에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. PT 전구체 용액을 코팅하지 않은 PZT 0 시편의 경우, 일반적인 스크린 프린팅법으로 제작한 후막 시편에서 나타나는 작은 입자 크기와 많은 기공이 분포하고 있는 미세구조를 나타내었다. 그

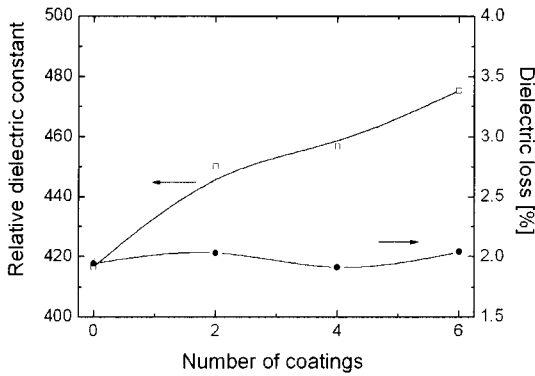


그림 5. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 유전 상수 및 유전손실.

Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss at 1 kHz of PZT thick films with the variation of the number of PT sol coatings.

러나 PT 전구체 용액의 코팅 횟수가 증가함에 따라 작은 기공들은 점차 제거되며, 입자의 크기는 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 PT 코팅 용액이 입자 사이에 침투하여 입자간의 결합을 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 그러나 PT 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편의 경우 거대 기공이 분포하고 있으며, 이는 본 연구에서 선택한 PT 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. PT코팅 횟수에 따른 시편의 두께는 영향을 받지 않았으며, 모든 시편에서 평균 약 60 μm 정도의 두께를 나타내었다.

그림 5는 PZT 후막의 PT 코팅 횟수에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. PT 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 코팅횟수가 증가함에 따라 PT 전구체 용액이 후막의 기공 사이에 침투됨에 따라 미세기공이 감소하였으며, 또한 입자간의 접촉 면적이 증가하여 강유전성 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 유전손실 특성은 PT의 코팅 횟수에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 PT 코팅 횟수가 증가하여도 시편 내 거대 기공이 분포하였기 때문으로 생각된다. PT 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편에서 유전상수 및 유전손실은 각각 475, 2.0 %의 우수한 특성을 나타내었다.

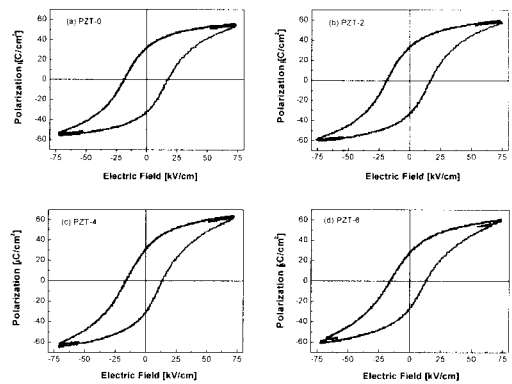


그림 6. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 P-E 이력곡선.

Fig. 6. P-E hysteresis loops of the PZT thick films with the number of PT sol coatings.

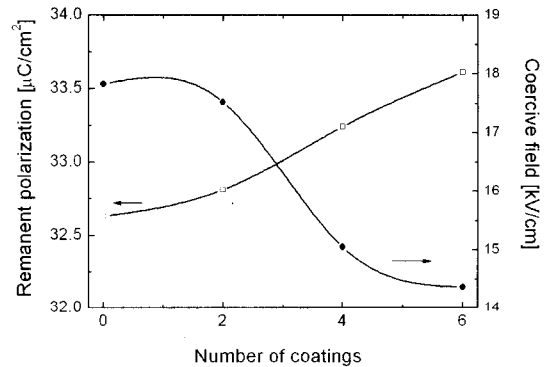


그림 7. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 잔류분극 및 항전계.

Fig. 7. Remanent polarization and coercive field of PZT thick films with the number of PT sol coatings.

그림 6과 7은 각각 PZT 후막의 히스테리시스 곡선과 잔류분극 및 항전계 특성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 잘 포화된 이력곡선을 나타내었으며, PT 코팅 횟수가 증가함에 따라 잔류분극은 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PT 코팅 횟수가 증가함에 따라 강유전성의 입자의 크기는 증가한 반면 소극전계를 일으키는 기공의 분포가 감소하지 않았기 때문으로 사료된다[9]. PT 코팅 횟수에 따른 항전계의 감소 특성은 강유전성 입자의

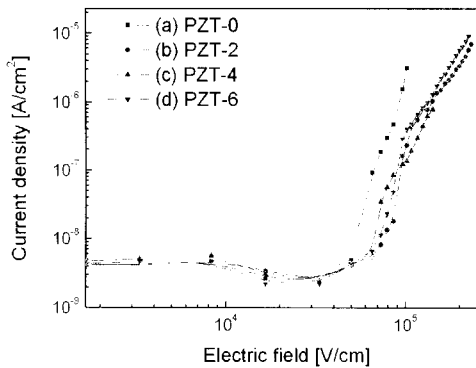


그림 8. PT 코팅횟수에 따른 PZT 후막의 전류 밀도.

Fig. 8. Current densities of the PZT thick films with the number of PT sol coatings.

크기가 증가함에 따라 단위 체적 당 분역 회전율의 마찰력 감소에 기인한 것으로 생각된다[10]. PT 용액을 6회 코팅시킨 PZT-6 시편의 경우 잔류분극 및 항전계는 각각 $32.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $14.5 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.

그림 8은 PZT 후막 시편의 인가 전계에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 누설전류밀도는 인가 전계 0~70 kV/cm의 범위에서 $10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이하의 양호한 특성을 나타내었다. PT 용액을 코팅하지 않은 PZT-0 시편의 경우 절연과피강도는 약 40 kV/cm의 특성을 나타낸 반면, 2회 코팅한 PZT-2 시편의 경우 70 kV/cm의 크게 증가한 특성을 나타내었다. 이는 코팅한 PT 용액이 입자 사이에 분포함에 따라 입자간의 미세 간극을 메워주는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 그러나 PT 용액의 코팅 횟수에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 미세구조 결과에서 보았듯이 PT 용액의 농도를 0.5 mol/L, 코팅횟수를 6회까지 제한한 결과 용액이 미세간극은 채우지만 거대 기공은 메우지 못하였다. 이로 인하여 코팅횟수에 관계없이 모든 시편에서 거대 기공이 분포하게 되어, PT용액의 코팅횟수에 따라 파괴전류밀도는 큰 차이가 없는 것으로 사료된다. 향후 전구체 용액의 농도와 코팅횟수에 대한 추가적인 실험과 논의가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(52/48) 분말과 PbTiO_3 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-TGA 분석 결과, PZT(52/48)분말의 결정화온도는 약 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 이며, PT 코팅횟수에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 능면체정계 구조의 PZT(52/48) 단일 결정상을 나타내었다.
2. PT 용액 코팅횟수가 증가함에 따라 미세구조는 용액의 침투로 인하여 기공이 감소하고 치밀화되는 경향을 보였으며, 평균 시편의 두께는 약 $60 \mu\text{m}$ 이었다.
3. 유전율은 PT 용액의 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하여 6회 코팅 시 476으로 우수한 특성을 나타내었다.
4. 강유전 특성은 코팅횟수가 증가함에 따라 증가하여 6회 코팅 시 잔류분극 및 항전계는 각각 $32.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 $14.5 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.
5. 모든 시편에서 누설전류밀도는 인가 전계 0~70 kV/cm의 범위에서 $10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이하의 양호한 특성을 나타내었으며, 절연과피강도는 PT 용액 코팅횟수에 크게 의존하지 않았다.

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, "Dependence of domain stability on the thickness of the tetragonal $0.88\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.12\text{PbTiO}_3$ ", 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 ceramic 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 PbZrO_3 - 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. C. Kang, "Ceramic Eng. for Dielectric", Dae Kwang, p. 653, 2002.