

3성분계 발음용 압전소자의 개발

I. 서 론

$Pb(Zr-Ti)O_3$ (PZT) 2성분계 압전소자에다 복합 perovskite형 화합물을 첨가한 3성분계 압전소자가 Smolenskii 등에 의해 1965년 경부터 개발된 이래 지금은 그 성능이 많이 향상되었으며 현재도 이에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 1)~4) 최근에는 전자제품의 고기능화를 위하여 이들 강유전체의 박막화에 많은 사람들이 심혈을 기울이고 있다. 방법으로는 rf-스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법, 전자빔 증착법 등의 기상법과 sol-gel법, 유기금속 화합물의 coating 열분해법 등 액상법이 시도되고 있다. 5) 이들 두가지 방법에는 각각 그들 나름대로의 문제점들을 내포하고 있으나 최근 산화물계 초전도막의 제조법으로는 금속 alkoxide를 원료로하는 액상법이 시도되고 있다 6). 특히 원료로서 사용되고 있는 금속 alkoxide는 가수분해시 불균질의 침전물이 생기는데 이를 억제하는 문제라든가 기판재료에 따른 생성막의 결정구조에도 많은 검토가 이루어지고 있다. 7), 8)

본 연구에서는 금속 alkoxide 용액을 isopropanol로 치환하고 diethanolamine (DEA)을 첨가하여 가수분해로 인하여 생기는 문제점을 해소시킨 안정한 용액을 얻어 5) dip-coating 용액으로 만든 다음 이에 기판을 침적하여 끌어올리는 소위 dip-coating법을 사용하여 기판에 PZT 박막을 형성시키는 방법을 채택하였다. 9) 이 방법은 박막 소결시 PbO 의 증발을 억제하여 정확한 조성비를 얻을 수 있고 저온에서도 PZT 결정을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 5), 10)

II. 실험방법

1. dip-coating 용액의 제조

dip-coating 용액의 제조에서 가장 중요한 점은 안정한 sol 용액을 얻는 것이라 할 수 있다. 5) 교반시킨 금속 alkoxide 용액에 DEA(diethanolamine)을 혼합하여 금속 alkoxide 내의 alcohol기와 DEA 사이에 alcohol 교환반응을 유발시켜 가수분해를 방지하여 안정한 coating 용액을 제조하였다.

zirconium butoxide와 titanium butoxide는 각각 toluene에 0.1 mol 비로 혼합하여 50°C에서 5시간 동안 교반하였으며, lead propoxide는 isopropanol에 0.1 mol 비로 혼합하여 75°C에서 12시간 동안 교반하였다. 교반된 각각의 용액을 사구플라스크를 통해 $Pb:Zr:Ti$ 가 2:1:1 mol 비로 서서히 혼합하여 75°C에서 5시간 교반한 후 7) DEA와 혼합

하였는데, 이때 DEA의 비율은 전체 PZT에 대해 2 ~ 4 mol비로 하였다. lead propoxide의 용해, 세 금속 alkoxide의 혼합, 혼합된 alkoxide용액과 DEA의 혼합시에 백탁의 침전물이 발생하였다. 일단 발생된 침전물은 다시 용해하기가 매우 어려우므로 많은 주의가 필요하였다. DEA를 혼합한 용액을 75°C에서 1시간 교반한 후, 상온으로 냉각하여 안정한 dip-coating 용액을 얻었다.

2. dip-coating 및 소결

일반적으로 dip-coating법은 침적, 끌어올림, 용착, 증발, 건조의 공정으로 이루어진다.⁹⁾ 기판은 가로 세로 12.5mm, 두께 0.254mm, 순도 99.9%의 백금판을 사용하였다.

기판의 침적과 상승속도는 10mm/min으로 하였다. 기판을 용액에서 끌어올린 후 12시간 동안 건조하여 PZT 용액이 coating된 백금기판을 얻었다.

소결시에는 특히, 온도 변수가 PZT thin film의 상태와 결정성을 좌우하는 중요한 요인이다.¹¹⁾ 소결사 상온에서 온도상승률은 1°C/min로 하였으며, 최종 소결 온도는 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C로 하고 각 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 800°C 이상이 되면 PbO의 증발이 일어나기 쉽기 때문에 그 이상의 온도는 배제하였다.^{1), 2), 10), 12)}

PZT thin film의 두께를 보다 두껍고 치밀하게 하기 위해 dip-coating과 소결과정을 수회 반복하였다.

3. PZT thin film의 결정상 조사 및 유전율 측정

소결온도 조건을 변화시킨 각각의 기판에 대해 박막 X-선 회절기와 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 기판의 결정상을 조사하였다.¹³⁾⁻¹⁹⁾ 750°C로 소결한 기판의 양 표면에 전극으로 은(Ag)을 증착하여 impedance analyzer를 사용하여 유전율을 측정하였다.^{1), 10), 20)}

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. dip-coating 용액의 제조

세가지 금속-alkoxide를 isopropanol에 75°C에서 10시간 이상 교반하였다. 용액을 DEA에 혼합할 때 침전물이 발생하면 염산(HCl)을 소량 첨가하였다. DEA의 mol 비율 PZT 전체량에 대해 2 ~ 4 mol 비로 변화시키는 것은 dip-coating시의 coating막 밀도를 변화시킬 뿐 용액의 제조에는 영향이 없었다.

2. PZT thin film의 결정상 조사 및 유전을 측정

Fig. 1은 백금 기판의 X-선 회절분석 결과이며, Fig. 2는 DEA mol비 4, 소결온도 700°C 1시간, 온도상승율 1°C/min의 조건으로 제작된 PZT thin film의 X-선 회절 분석 결과이다. 2θ 의 main peak는 각각 39.08° 와 45.56° 이다. 소결온도의 변화에 따른 X-선 회절분석의 결과 peak의 2θ 값은 모두 백금기판의 2θ 값과 동일하며 main peak의 크기만이 소결온도에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 결과에 의하면 600°C에서도 PZT film이 결정상을 나타낸다는 것을 알 수 있었으며, 입자의 grain들이 백금의 결정을 따라서 성장하였다고 생각된다. 소결온도를 증가함에 따라 2θ 의 main peak가 커지는 것이 관찰되었는데 이것은 입자가 결정으로 성장하는 양이 온도에 따라 증가하는 것이라고 생각되나, 소결온도를 750°C이상으로 하는 것은 오히려 결정성장에 도움이 안되는 것으로 사료된다.

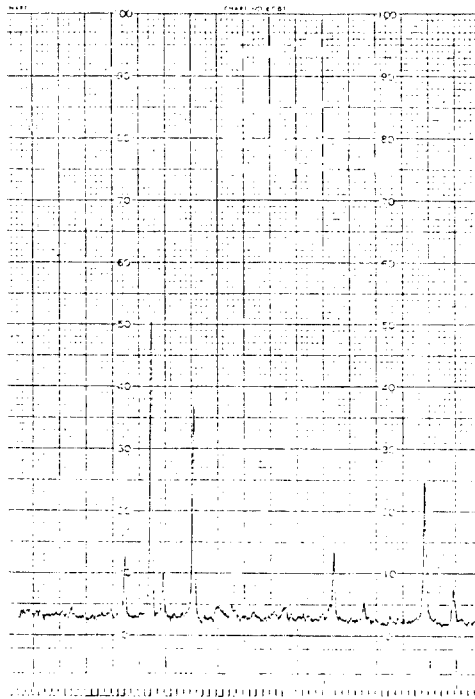


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Pt foil

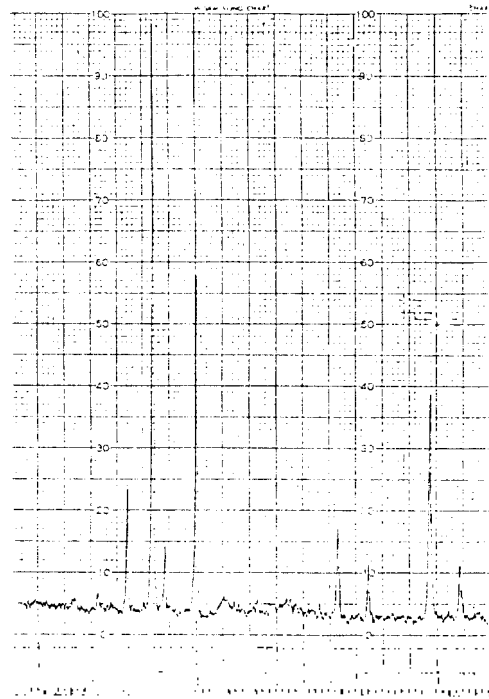


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PZT thin film (700°C)

Fig. 3은 각각 600°C와 700°C의 소결온도로 제작한 박막의 표면을 주사전자현미경 (SEM)으로 10,000배 확대하여 관찰한 사진이다. 사진에서 박막표면에 심한 균열이 형

성된 것을 볼 수 있는데 이는 DEA 2mol비의 1회 coating에 대해 백금 기판 표면에 coating된 PZT의 두께가 너무 두꺼웠기 때문이라고 생각된다. 전자현미경 사진에 의하면 650°C의 소결온도에서부터 결정입자들이 domain을 형성하는 것이 관찰되었으며, 750°C에서 domain이 가장 잘 형성된다는 것을 알 수 있었다. 800°C에서는 오히려 domain이 형성되지 않았는데 이는 과소결에 의해 결정립의 domain형성이 저하된 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 7 Surface structure of the PZT thin film sintered at : (a) 600°C
(b) 700°C

film의 유전율을 impedance analyzer로 측정하였으나 기대했던 유전율 값은 얻지 못했다. 이는 전극 부착시 사용한 은(Ag)이 PZT 박막 표면의 crack으로 침투되어 백금과 접촉하여 발생한 결과라고 사료된다.

IV. 결 론

금속 alkoxide DEA dip-coating법을 사용하여 백금기판상에 PZT thin film을 제작하였고, 소결온도의 변화에 따른 결정상을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 600°C의 저온 소결에서도 PZT 박막이 결정상을 나타내었다.
2. PZT 박막의 결정상은 기판(Pt)의 결정을 따르는 배향성을 나타내었다.
3. 800°C 이상의 소결에서는 형성된 결정입자들의 domain을 오히려 파괴하는 과소결이 되었다.
4. 700°C와 750°C에서의 소결시 결정입자의 domain이 가장 잘 발달하였고 박막의 치밀성 또한 우수하므로, 이 온도가 박막의 소결온도로서 가장 적합하다고 사료된다.

PZT thin film의 전기적 특성에 대해서는 차후에 보고할 예정이다.

참 고 문 헌

1. “壓電 세라믹스”, 朴昌燁, 김영출판사 1987
2. “電子材料セラミクス” 中 重治, 早川 茂, オーム社 1986
3. 정형진, 손정호, 윤상욱 “Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전특성”, 한국요업학회지 Vol. 27-6 1990
4. 박재성, 이기태, 남효덕 “Pb(Zn, Nb)O₃-Pb(Ni, Nb)O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계 세라믹스의 소결 및 전기적 특성” 한국요업학회지 Vol. 27-7 1990
5. Tatsuhiko SUZUKI et al. 日本セラミックス協會學術論文誌 98[8] 754-58 (1990)
6. 정형진, 박홍순, 이진국, 송진태 “YBCO 고온 초전도체 후막의 제작 및 특성 연구”, 한국요업학회지 Vol. 27-3 1990
7. 김복희, 최의석, 최석홍, 이태석 “단분산 PZT 미분체의 합성 및 소결 거동” 한국요업학회지 Vol. 28-1 1991
8. 김병익, 민경소, 최상훈 “금속 알콕사이드법에 의한 구형의 단분산 ZrO₂ 미립자의 제조”, 한국요업학회지 Vol. 27-8 1990
9. “SOL-GEL SCIENCE - Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, C.J.Brinter

ACADEMIC PRESS, INC. 1990

10. "압전재료 특성조사 및 압전소자용 재료개발" 한국표준연구소 과학기술처 1988
11. "SINTERING KEY PAPERS", ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD, 1990
12. "壓電 Ceramics" Kenji UCHINO セラミックス 25 (1990) NO.1
13. International Tables for Crystallography Vol. A (1987)
14. International Tables for X-ray Crystallography Vol. I (1969), Vol. II (1985), Vol. III (1983), Vol. IV (1974)
15. Acta Crystallographica Vol. 1 ~ Vol. 45
16. Journal of Applied Crystallography Vol. 1 ~ Vol. 22
17. Molecular Structures and Dimensions Vol. 1 ~ Vol. 15
18. "IRE Standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants-the electrochemical coupling factor, 1958", proc. TRE 46, pp. 764-78, 1958
19. "Determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric crystals and also the electromechanical coupling factor", IEEE std 179, 1958
20. "Piezoelectric Ceramics", B. Jaffe et al. Academic Press 136(1971)