

소결온도에 따른  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  이종층 후막의 구조적·전기적 특성이성갑<sup>1</sup>, 이영희<sup>2</sup>, 남성필<sup>2</sup>, 배선기<sup>3</sup><sup>1</sup>경상대학교, <sup>2</sup>광운대학교, <sup>3</sup>인천대학교Structural Electronic Properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  Heterolayered Thick Films with Variation of Sintering TemperatureLee Sung-gap<sup>1</sup>, Lee Young-Hie<sup>2</sup>, Nam Sung-Pil<sup>2</sup>, Bae Sun-Gi<sup>3</sup><sup>1</sup>Gyeongsang National Univ., <sup>2</sup>Kwangwoon Univ., <sup>3</sup>Incheon Univ.

**Abstract** - Ferroelectric PZT heterolayered thick films were fabricated by the alkoxide-based sol-gel method. PZT(20/80) and PZT(80/20) paste were made and alternately screen-printed on the alumina substrates. The coating and drying procedure was repeated 4 times to form the heterolayered thick films. The thickness of the PZT heterolayered thick films was approximately 60 mm. All PZT thick films showed the typical XRD patterns of a perovskite polycrystalline structure. The relative dielectric constant and the dielectric loss of the PZT thick films sintered at 1050°C were 1382 and 1.90%, respectively. The remanent polarization and coercive field of the PZT thick films sintered at 1050°C were 14.15 μC/cm<sup>2</sup> and 19.13 kV/cm, respectively.

**Key Word:** PZT ceramics, ferroelectric, thick films, screen-printing, structural properties, remanent polarization, coercive field.

## 1. 서 론

ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 결정구조를 갖는 강유전성 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT) 세라믹은 Zr/Ti의 조성비에 따른 다양한 전자기적 특성, 불순물 첨가에 의한 특성의 제어 및 온도변화에 따른 전기적 특성의 안정성 등의 장점에 의해 압전변환소자, 초음파 진동자, 초전형 적외선 센서, 고전압 발생기 및 반도체의 기억소자와 같은 다양한 분야로의 응용을 위해 연구 개발되고 있는 재료이다.

최근 강유전성 PZT 물질의 응용 분야가 민생용품은 물론 의료, 군사 및 정보통신으로 확대됨에 따라 시편의 구조도 별크형으로부터 후막, 박막의 분야로 확대되었다. 그러나 현재 후막재료에 대한 연구는 응용분야의 다양성 및 실용화의 가능성, 용이한 제조공정 그리고 박막에서 얻을 수 있는 다양한 특성의 구현 등과 같은 많으 장점에도 불구하고 국내외적으로 일부에서만 진행되고 있다.

본 연구에서는 강유전성 PZT(20/80) 세라믹과 PZT(80/20) 세라믹을 반복하여 4회 적층시킨 이종층 구조의 PZT 후막을 스크린 프린팅법으로 제작하였다. 시편 소결 시 PbO의 휘발을 보상하기 위해 과잉 PbO를 첨가하였으며, 소결온도에 따른 PZT 후막의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 본 론

## 2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 시편의 화학 조성식은  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ( $x=0.2, 0.8$ )이며, 먼저 출발 물질로 Pb acetate trihydrate, Zr propoxide, Ti iso-propoxide를,

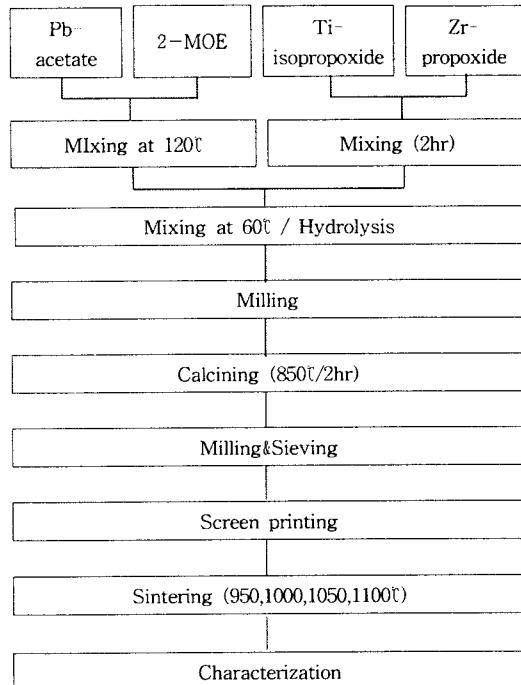


그림 1. PZT(20/80), PZT(80/20) 후막의 제조 공정도  
Fig. 1. Flowchart for the preparation of PZT(20/80), PZT(80/20) thick film

그리고 용매로 2-methoxyethanol (2-MOE)을 사용하여 sol-gel법으로 분말을 합성하였다. Pb 아세테이트를 2-MOE와 혼합하고 이를 125°C로 가열하여 수분을 제거하였다. 그 후 60°C로 냉각시켰으며, 2시간동안 2-MOE에 용해시킨 Zr-과 Ti-를 첨가하였다. 첨가 후 2시간동안 교반을 시키고, 이 혼합 용액에 안정화와 가수분해를 위해 교반된 2-MOE와 H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 젤화된 시료를 완전 건조를 시켰으며, 건조된 시료를 유발로 분쇄한 후 850°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 시료는 다시 유발을 이용하여 분쇄를 하고, 325mesh로 sieve하였다. 한편 하부전극을 형성시킨 알루미나 기판 위에 실크screen을 이용하여 Pt전극을 도포하여 하부 전극을 제작하였다.

sieve한 분말은 organic vehicle (Ferro B75001)와 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부전극을 형성시킨 알루미나 시판위에 screen printing을 이용하여 4회 코팅을 하였다. 제조된 시편은 각각 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C에서 10분간 소결하였다. 소결 시 Pb휘발을 보상하기 위해

파이의 10mol% Pb를 첨가하고 분위기 분말을 이용하였다. 제조된 분말은 분말의 제조 상태를 관찰하기 위해 X-ray 회절 분석을 하였으며, 시편의 소결온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM으로 표면 및 단면을 관찰하였다. 그리고 시편의 소결온도에 따른 결정상의 형성과 변화를 관찰하기 위하여 X-ray 회절 분석을 하였다. 전기적 특성을 관찰하기 위하여 시편을 100°C에서 30kV/cm로 분극을 하고, 상온에서 유전율을 측정하기 위하여 LCR 메타로 정전용량(C)과 손실율(D)을 측정하였다. 그리고 정전용량으로부터 유전율 계산하였다. 그리고 전계에 따른 분극값을 알기 위해 hysteresis 특성을 측정하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

그림 2는 제조된 PZT(20/80) 파우더의 DTA분석 결과이다. 약 890°C 부근에서의 발열피크는 다결정 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 이 열분석 결과로부터 제조된 PZT 분말의 하소온도를 다결정 페로브스카이트상이 나타나기 이전인 850°C로 하소온도를 설정하였다.

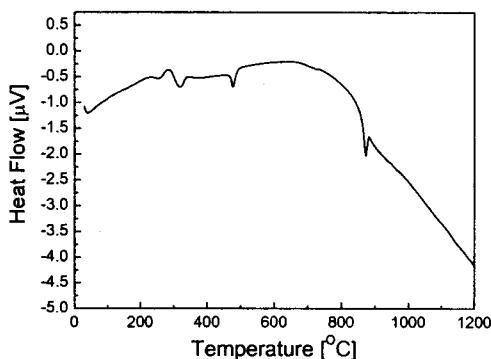


그림 2. PZT(20/80)분말의 DTA곡선

Fig. 2. DTA curve of the PZT(20/80) powder.

그림 3은 screen printing으로 제작한 PZT이종층 후막의 X-선 회절 분석결과이다. 1100°C에서 소결된 시편에서 파이로클로로상이 2θ=28°와 46°에서 나타남이 발견 되었다.

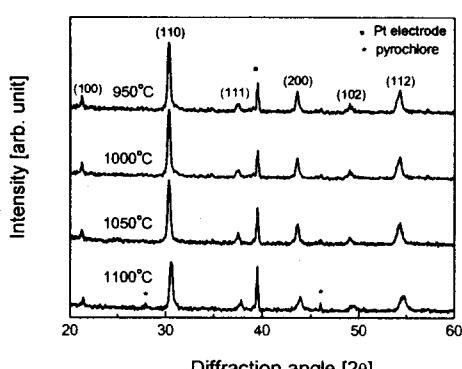


그림 3. PZT이종층 후막의 X-선 회절 모양

Fig. 3. XRD patterns of the PZT heterolayered thick films

이는 소결온도가 높아질수록 PbO가 휘발에 기인한 것으로 판단된다.

그림 4는 950~1100°C에서 10분간 소결한 이종층 후막의 단면과 표면의 미세 구조를 관찰한 결과이다. 전체적으로 작은 결정립과 큰 결정립이 혼재하여 분포하고 있다.

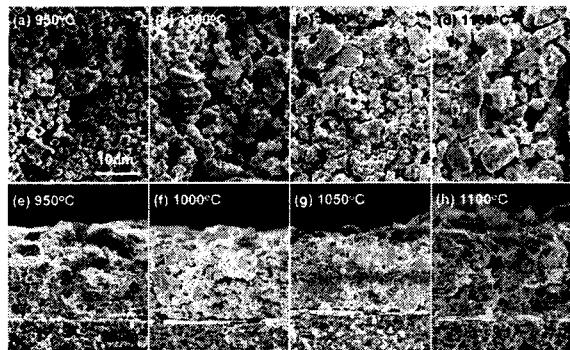


그림 4. 다양한 소결온도에 따른 PZT후막의 표면 및 단면의 SEM

Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the PZT thick films for various sintering temperature.

그러나 평균 결정립의 크기는 소결온도가 올라감에 따라서 증가함을 알 수 있다. 온도가 올라감에 따라 후막은 점점 치밀해져 1050°C에서 가장 치밀한 미세구조를 나타내며, 1100°C에서 소결했을 때에는 PbO의 휘발로 인하여 기공이 증가함을 알 수 있다. 단면을 살펴보면 PZT후막의 평균 두께가 약 60µm정도임을 관찰할 수 있다. 그리고 단면 역시 표면과 같은 1050°C에서 가장 치밀한 미세구조를 나타내고 있다.

그림 5는 PZT이종층 후막의 소결온도에 따른 유전상수와 유전손실과의 관계를 나타낸 그림이다. 유전상수는 미세구조에서 치밀도와 같은 경향을 가지는 것을 관찰할 수 있다. 소결 온도가 올라감에 1050°C정도까지 치밀해지고 이에 유전상수도 증가하여 1382의 최대값을 나타내었다. 하지만 1100°C에서 소결하게 되면 PbO의 휘발에 기인한 기공의 증대로 유전상수가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 유전 손실은 유전상수와 반대로 소결온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보이며, 1050°C일 때 2.0%로 가장 낮다.

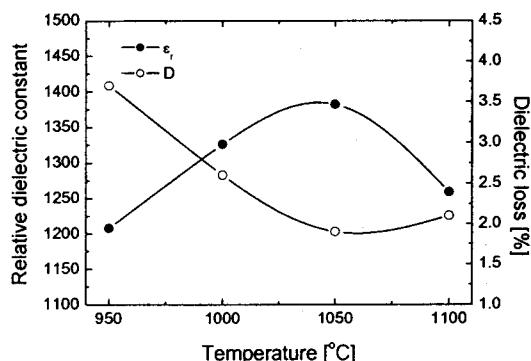


그림 5. PZT이종층 후막의 유전상수와 유전손실과의 관계

Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss of the PZT thick films.

그러나 그 이상의 소결온도에서는 유전손실이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

그림 6은 PZT이종층 후막을 RT-66A로부터 히스테리시스 측정하고 히스테리시스 곡선으로부터 자발분극과 항전계 값을 정리한 결과이다. 자발분극은 소결온도가 높을수록 차츰 증가하다가 1050°C에서 약 14.15uC/cm<sup>2</sup>으로 가장 크다가 소결온도가 더 높아질수록 낮아지는 경향을 보인다. 항전계는 소결온도가 높아짐에 따라서 약간씩 높아지는 경향을 관찰할 수 있다.

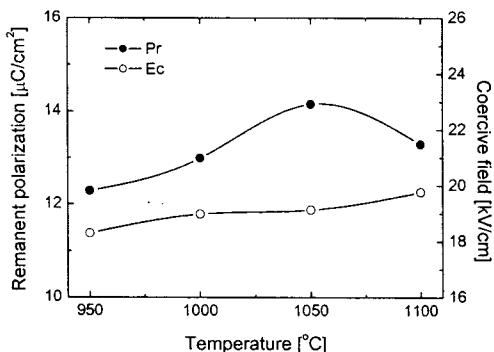


그림 6. PZT후막의 자발분극과 항전계

Fig. 6. Remanent polarization and coercive field of the PZT thick films.

### 3. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 PZT(20/80), PZT(80/20) 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 이 종층 후막을 제작하였으며, 소결온도에 따른 구조적 전기적 특성을 관찰하였다. PZT분말은 약 850°C 이상에서 페로브스카이트상이 형성되는 것으로 관찰되었으며, 미세구조 분석결과 소결온도가 증가할수록 치밀해져 1050°C에서 가장 치밀하였으며, 그 이상의 온도로 소결할 경우 PbO의 휘발로 인하여 기공이 증가하는 것을 관찰하였다. 유전상수 미세구조 분석의 경향과 마찬가지로 1050°C에서 1382로 가장 높은 값을 나타내었다. 손실율을 105°C에서 2.0%으로 가장 낮다. 히스테리시스 결과를 분석한 결과 자발분극은 1050°C에서 가장 높은 14.15uC/cm<sup>2</sup>을 나타내었고 항전계는 소결온도가 높아짐에 따라서 약간씩 높아지는 경향을 관찰할 수 있다.

### [감 사 의 글]

This work has been supported by KESRI (R-2004-B-124), which is funded by MCIE(Misistry of commerce, industry and energy).

### [참 고 문 헌]

- [1] D. Y. Jeong, Zhang, and H. B. Hwang, *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, *Trans. EEM*, Vol. 5, No. 2, p. 76, 2004
- [3] V. Walter, P. Delobell, P. L. Moal, E. Joseph, and M. Collet, *Sensors and Actuators A*, Vol. 96, p. 157, 2002