(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0111641
(43) 공개일자 2008년12월24일

(51) Int. Cl.
H01L 41/16 (2006.01) *H01L 41/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0059845
(22) 출원일자 2007년06월19일
심사청구일자 2007년06월19일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
한병동
경남 창원시 가음정동 13-3 한국기계연구원아파트 406호
박동수
서울 강남구 대치1동 청실APT 12동 207호
최종진
부산 동래구 명륜1동 450-2 건원안단테 APT 501호
(74) 대리인
이원희

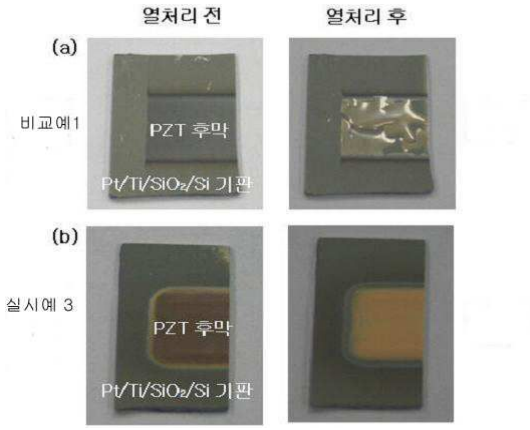
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 유기물 및 나노 미세기공을 함유하는 P Z T계 압전 후막및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 PZT 압전 후막은 종래의 후막보다 막 증착시간이 짧고, 빠른 열처리 승온 속도 및 냉각 속도로 제조할 수 있으며, 증착 가능한 막의 두께가 두꺼워 뛰어난 전기적 특성과 안정성을 갖고 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 PZT계 압전 후막은 고감도, 고출력, 안정성 및 빠른 응답속도를 지니는 센서 및 액츄에이터에 유용하게 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 PZT계 압전후막은 아세트산 납(lead acetate [$Pb(CH_3CO_2)_23H_2O$]) 및 질산 납(lead nitrate [$Pb(NO_3)_2$])으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Pb 함유 유기물; 지르코늄 프로폭사이드(zirconium propoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide) 및 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Zr 함유 유기물; 및 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide) 및 티타늄 클로라이드(titanium chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Ti 함유 유기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 Pb, Zr 및 Ti를 포함하는 유기물의 조성은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 4

제3항에 있어서, x는 0.4 ~ 0.6의 범위인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기물은 강화제 또는 유연제 역할을 하는 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기물은 PMN 또는 PZN의 완화형 강유전체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유기물 함량은 1% ~ 30%인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT 압전 후막.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노미세기공의 함량은 30% ~ 1%인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막.

청구항 9

유기물을 함유하는 PZT계 원료 분말을 합성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 합성한 분말을 기판 위에 증착하여 후막을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조한 후막을 1차 열처리하는 단계(단계 3);및

상기 단계 3에서 열분해한 후막을 2차 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 단계 1은 졸겔법을 사용하여 PZT계 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1a);

상기 전구체 용액을 건조하여 분말을 형성하는 단계(단계 1b);및

상기 건조된 분말을 열처리하여 분말내 유기물의 함량을 조절하는 단계(단계 1c)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 11

제9항 또는 10항에 있어서, 상기 유기물은 아세트산 납(lead acetate [$Pb(CH_3CO_2)_23H_2O$]) 및 질산 납(lead nitrate [$Pb(NO_3)_2$])으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Pb 함유 유기물; 지르코늄 프로폭사이드(zirconium propoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide) 및 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Zr 함유 유기물; 및 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide) 및 티타늄 클로라이드(titanium chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 Ti 함유 유기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 단계 1c의 열처리는 200 ℃ ~ 600 ℃인 것을 특징으로 하는 유기물을 함유하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 13

제9항 또는 10항에 있어서, 합성된 PZT계 원료 분말의 평균 입경은 0.3 ㎛ ~ 10 ㎛인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 14

제9항 또는 10항에 있어서, 합성된 PZT계 원료 분말은 제11항의 유기물을 포함하는 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$조성인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, x는 0.4 ~ 0.6의 범위인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 유기물은 상기 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 조성에 강화제 또는 유연제 역할을 하는 산화물을 첨가하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 유기물은 상기 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 조성에 PMN 또는 PZN의 완화형 강유전체와의 복합화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 유기물 함량은 1% ~ 30%인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을을 함유하는 PZT 압전 후막의 제조방법.

청구항 19

제9항에 있어서, 상기 단계 2의 증착 방법은 에어로졸 증착법인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서 상기 에어로졸 증착법에서 가스 유량이 20 ℓ/min ~ 50 ℓ/min인 것을 특징으로 하는 유기물

및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 제조방법.

청구항 21

제9항에 있어서, 상기 단계 2의 기판은 실리콘, 알루미나, 사파이어, 스트론튬 타이타네이트($SrTiO_3$), 스테인레스 스틸, 티타늄 및 티타늄 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 제조방법.

청구항 22

제9항에 있어서, 상기 단계 3의 1차 열처리 온도는 300 ℃ ~ 500 ℃범위인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 제조방법.

청구항 23

제9항에 있어서, 상기 단계 4의 2차 열처리 온도는 600 ℃ ~ 900 ℃ 범위인 것을 특징으로 하는 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<9> 본 발명은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

<10> 압전 효과는 압전 직접효과와 압전 역효과로 나눌 수 있으며, 압전 직접효과라고 하는 것은 전압발생 기능으로 압전 소자에 외부응력, 진동 변위 등을 주면 그 출력단에 전기 신호가 발생하는 현상을 말하며 착화용 압전소자나 각종 센서에 응용된다. 또한 압전 역효과란 변위발생 기능으로 압전 소자에 외부로부터 전압을 걸어주어 소자가 기계적 변위를 일으키게 되는 현상을 말하고 주로 액츄에이터 등에 적용된다. 압전 직접효과와 압전 역효과를 통칭해서 압전 효과(piezoelectric effect)라고 하고 이러한 기능을 갖는 세라믹스를 압전 소재라고 한다.

<11> 진동을 전기적인 에너지로 변환할 수 있는 원리를 이용해 가속도 센서 등으로 응용하고, 가청영역의 소리를 전기에너지와 상호 변환할 수 있는 원리를 이용해 레코드 디스크의 픽업, 마이크로 폰, 스피커, 버저 등의 소자로 이용되고 있다. 또한 초음파를 투과하고 받을 수 있어 초음파 센서의 프루브(Probe), 어군탐지기 등으로 사용된다.

<12> 외부로부터 힘이나 압력을 받으면 고전압 스파크를 발생시킬 수 있어 가스기기 및 압전 변압기에 응용된다. 기타 응용제품으로는 세라믹 필터, 지연선(delay line), 초음파 세척기, 초음파 가공기, 초음파 용착기, 초음파 가습기 등 여러 방면에서 활용되고 있다.

<13> 대표적인 압전소재인 PZT계 산화물 세라믹스는 우수한 강유전성, 초전성 및 압전 특성을 가지고 있어 벌크 뿐만 아니라 필름 형태로 다양한 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다. 특히 최근에는 전기-기계 복합 부품의 극소화 및 집적화로의 요구에 부합하는 MEMS 기술을 이용한 센서 및 액츄에이터 제작에 있어 고감도, 고출력, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지는 PZT계 박막 및 후막에 대해 많은 관심이 집중되고 있다.

<14> 수 마이크론 이하의 두께를 가지는 박막에 비해 수십 마이크론 이상의 두께를 가지는 PZT계 압전 후막은 큰 발생력 뿐만 아니라 우수한 응답성 및 안정적인 전기적 특성을 얻을 수 있고 압전 부품의 경박단소화와 고성능화로의 요구를 잘 충족시켜 주기 때문에 기존에 사용되지 못했던 다양한 분야에 새롭게 응용되어 무한한 가치를 창출할 수 있을 것으로 예상되지만, 기존의 후막 제조법으로는 치밀하면서도 우수한 전기적 특성을 가지는 압전 후막을 제조하기가 어렵다.

<15> 종래의 대표적인 PZT계 후막 제조 방법 중 하나인 스크린 프린팅법은 원료분말에 여러 가지 첨가제를 혼합하여 페이스트 상태로 만든 후, 원하는 기판위에 페이스트를 압착시켜 막을 증착하는 방법이다. 그러나, 치밀화를 위해서는 약 900 ℃ 이상 고온에서의 열처리가 필요하며, 실리콘이 기판으로 사용될 경우 고온에서 실리콘 기판과 막 사이의 계면반응을 피할 수 없다. 따라서 치밀화를 위한 후열처리 온도를 낮추기 위해 낮은 용융점을 가

지는 물질을 첨가하는 방법을 사용할 수 있으나 비압전물질의 첨가는 막의 특성을 저하시키는 문제점을 가진다.

<16> 에어로졸 증착법은 상온에서 마이크론 크기 이하의 초미립자 분말이 분말공급장치와 기판 간의 내부 압력 차이와 반송가스에 의해 초음속의 속도로 기판에 분사됨으로써 기판 표면에 치밀한 코팅층을 형성하는 방법으로서, 분당 수 마이크론 이상의 매우 빠른 증착속도로 치밀한 후막을 제조할 수 있다는 장점을 가진다. 에어로졸 증착법의 정확한 막 형성 메커니즘은 아직 알려진 바 없으나 최종 형성된 코팅층이 수십 나노미터 이하의 극미세 결정립과 비정질로 이루어진 것으로 보아 분말 입자와 기판이 서로 충돌할 때 발생하는 강한 기계적 충격력에 의해 분말 입자가 더 작은 크기로 파쇄되고 이로 인해 생성된 높은 에너지 상태의 새로운 입자 표면을 감소시키기 위해 입자간 강한 결합이 야기되며, 이러한 결합의 진전으로 인해 치밀화가 이루어졌을 것으로 판단된다.

<17> 그러나, 에어로졸 증착법에 의해 형성된 코팅층 내부는 강한 기계적 충격력에 의한 분말 입자의 파쇄로 인해 결함을 다수 포함하고 있어, 특히 PZT계 압전 후막의 경우 물성이 매우 낮은 단점을 가진다. 그리고, 극미세 결정립과 비정질로 구성된 미세구조 또한 막의 전기적 특성에 악영향을 미친다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 에어로졸 증착법으로 제조된 PZT계 압전 후막은 증착 후 반드시 열처리를 실시해야 한다. 후열처리를 통해 막 내의 결함이 제거되고, 막 결정화 및 입자 성장이 일어남에 따라 압전 후막의 전기적 특성이 향상된다.

<18> 에어로졸 증착법으로 제조된 압전 후막의 특징 중의 하나는 기판위에 분말 입자들이 충돌함으로써 막이 형성되기 때문에 증착 후 막 내부에 큰 잔류 압축 응력이 걸린다는 것이며, 막 두께가 두꺼워질수록 내부에 축적되는 잔류 압축 응력이 더 커진다. 게다가 막과 기판 사이의 열팽창계수의 차이도 막 내에 잔류 응력을 야기한다. 따라서 비록 에어로졸 증착법에 의해 제조된 후막이 건전하더라도 특성 향상을 위해 이를 후열처리했을 경우, 막 내부에 축적된 잔류 압축 응력과 막, 기판 간의 열팽창계수의 차이로 인해 막과 기판이 서로 분리되어 막이 손상되기 쉽다. 이러한 현상은 막의 두께가 두꺼워질수록 심해지며, 이런 문제를 해결하기 위해 열처리시 승온 및 냉각속도를 매우 느리게 하는 방법(30 ℃/h)이 사용되기도 하지만, 이전의 실험에 따르면 PZT계 압전 후막의 두께가 약 20 ㎛이상이 되면, 열처리 공정을 조절하더라도 열처리 후 건전한 압전 막을 얻는 것이 거의 불가능한 문제가 있었다.

<19> 이에 본 발명자들은 유기물이 첨가된 원료분말을 이용하여 에어로졸 증착법을 통해 막을 증착한 후, 핫플레이트 위에서 막을 가열하여 막내에 존재하는 유기물을 제거하고, 이에 따라 막내에 나노 크기의 기공을 형성하였으며, 최종 막을 열처리할 때 막 내에 존재하는 나노미세기공들이 막 내부에 축적된 잔류 압축 응력을 해소시켜 최종 열처리 후에도 막과 기판 간의 결합력이 높으며 고특성을 가지는 건전한 PZT계 압전 후막을 제조하여 종래기술에 의해 제조된 압전 후막보다 두께가 두꺼우며 우수한 전기적 특성을 갖음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<20> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점들을 해결하기 위해 고안된 것으로서, 본 발명의 목적은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막을 제공하는 데 있다.

<21> 또한 PZT계 분말을 사용하여 에어로졸 증착법을 통해 막을 증착한 후, 유기물 제거 공정을 통해 막내에 나노미세기공을 생성시켜 막 내부의 잔류 압축 응력을 완화시킴으로써, 2차 열처리후에도 기판과의 결합력이 우수하고 특성이 우수한 PZT계 압전 후막을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

<22> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기물 및 나노미세기공을 포함하는 PZT계 압전 후막을 제공한다.

<23> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<24> 본 발명은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막을 제공한다.

<25> 본 발명에 따른 PZT계 압전후막은 아세트산 납(lead acetate [$Pb(CH_3CO_2)_2 3H_2O$]), 질산 납(lead nitrate [$Pb(NO_3)_2$])등의 Pb 함유 유기물 중 1종 이상, 지르코늄 프로폭사이드(zirconium propoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide), 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride)등의 Zr 함유 유기물 중 1종 이상, 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride)등의 Ti

함유 유기물 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에 따른 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막에 있어서, Pb, Zr 및 Ti조성은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$조성이며, 이때 상기 x는 0.4 ~ 0.6인 것이 바람직하다. x가 0.4 미만인 경우와 0.6을 초과하는 경우, 상경계(MPB) 조성을 벗어나서 물성이 저하될 수 있다.

<27> 나아가, 상기 기본 조성물에는 추가적으로 강화제(hardener)나 유연제(softener) 역할을 하는 다양한 산화물이 첨가될 수 있으며, PMN(Lead Magnesium Niobate)이나 PZN(Lead Zinc Niobate)과 같은 완화형 강유전체와 PZT 혹은 $Pb(PbTiO_3)$와의 복합 화합물이 첨가될 수 있다.

<28> 본 발명에 따른 PZT계 압전후막에 있어서, 상기 유기물의 함량은 1% ~ 30% 인 것이 바람직하다. 이때, 유기물 함량이 30%이상이면 최종 형성된 막의 치밀도가 매우 낮게 되는 문제가 있고, 1% 미만이면 생성되는 기공이 적어서 잔류 압축 응력의 완화 효과가 떨어지는 문제가 있다.

<29> 본 발명에 따른 PZT계 압전 후막은 나노미터 크기의 미세 기공을 포함한다. 상기 미세 기공은 열처리에 의해 상술한 유기물이 일부 제거된 자리에 생성되는 것으로서, 그 함량은 유기물의 잔존 함량과 반비례한다. 따라서, 상기 미세기공의 비율은 30% ~ 1%인 것이 바람직하다. 이러한 미세기공은 후막 내의 잔류 압축응력을 감소시키는 역할을 함으로써 후막 두께가 증가하여도 크랙(crack)이 발생하지 않도록 하는 역할을 한다. 그 결과 종래의 후막의 문제점으로 지적된 후막 두께 제한의 문제를 해결할 수 있다.

<30> 또한, 본 발명은 유기물을 함유한 PZT계 원료 분말을 합성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 합성한 분말을 기판 위에 증착하여 후막을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조한 후막에 있는 유기물을 열분해하는 단계(단계 3);및 상기 단계 3에서 열분해한 후막을 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 PZT계 압전 후막의 제조방법을 제공한다.

<31> 이하, 상기 제조방법을 단계별로 상세하게 설명한다.

<32> 본 발명에 따른 PZT계 압전 후막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막의 원료 분말을 합성하는 단계이다. 상기 단계 1은 다음과 같이 단계 1a 내지 1c 에 의해 수행될 수 있다.

<33> 졸겔법을 사용하여 PZT계 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1a); 상기 전구체 용액을 분말로 제조하는 단계(단계 1b); 및 상기 건조된 분말을 열처리하여 분말내 유기물 함량을 조절하는 단계(단계 1c)를 포함한다.

<34>

<35> 상기 단계 1a는 세라믹원소를 포함하는 유기물인 세라믹 고분자 전구체(preceramic polymer)를 종래의 졸겔법으로 전구체 용액을 제조하는 단계로, 납(Pb), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti)를 포함하는 세라믹 고분자 전구체를 용매에 용해시켜 혼합한 후 수화반응을 시키는 과정이 포함된다. 본 발명에 따른 상기 유기물은 아세트산 납(lead acetate $[Pb(CH_3CO_2)_23H_2O]$), 질산 납(lead nitrate $[Pb(NO_3)_2]$)등의 Pb 함유 유기물 중 1종 이상, 지르코늄 프로폭사이드(zirconium propoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide), 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride)등의 Zr 함유 유기물 중 1종 이상, 티타늄 프로폭사이드(titanium propoxide), 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride)등의 Ti 함유 유기물 중 1종 이상을 포함하는 Pb, Zr 및 Ti를 포함하는 유기물인 것이 바람직하다.

<36> 상기 단계 1b는 단계 1a의 전구체 용액을 건조 및 분쇄시키는 단계로, 전구체 용액 내의 휘발성분을 제거하여 분말상태로 만들고, 이 물질을 균일한 크기로 분쇄하여 분말로 밀링 과정이 포함된다.

<37> 상기 단계 1c는 단계 1b의 분말을 열처리하는 단계로 분말 내에 포함되어 있는 유기물을 열분해 시켜, 분말내 유기물 함량을 열처리로 조절하는 단계이다. 상기 열처리는 200 ℃ ~ 600 ℃인 것이 바람직하다. 이때, 열처리 온도가 600 ℃를 초과하면 유기물의 함량이 너무 적어져서, 후막에 나노미세기공이 생기지 않는 문제가 있고, 200 ℃ 미만이면, 상기 원료 분말내의 유기물의 함량이 너무 많아서 최종 막내에 기공의 분율이 지나치게 높아지므로 막의 밀도와 전기적 특성이 매우 낮게 되는 문제가 있다.

<38> 상기 단계 1에 의해 합성된 PZT 원료 분말의 입자 크기는 평균 입경 0.3 ㎛ ~ 10 ㎛인 것이 바람직하다. 상기 범위가 약 10 ㎛이상의 입자는 막의 표면과 두께의 불균일성을 초래하고 0.3 ㎛이하이면 치밀한 막이 형성되지

못하는 문제가 있다.

<39> 상기 단계 1의 Pb, Zr 및 Ti를 포함하는 유기물의 조성은 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$이며, 이때, 상기 x는 0.4 ~ 0.6인 것이 바람직하다. x 가 0.4 미만인 경우와 0.6을 초과하는 경우, 상경계(MPB) 조성을 벗어나서 물성이 저하될 수가 있다.

<40> 나아가, 상기 단계 1의 유기물은 추가적으로 강화제(hardener)나 유연제(softener) 역할을 하는 다양한 산화물을 포함할 수 있으며, PMN이나 PZN과 같은 완화형 강유전체와 PZT 혹은 $Pb(PbTiO_3)$와의 복합 화합물을 포함할 수 있다.

<41> 본 발명에 따른 상기 단계 2는 단계 1의 원료 분말을 상온에서 기판 위에 증착하는 단계이다. 이때 사용되는 코팅방법으로는 에어로졸 증착법이 바람직하다. 상기 단계 1에서 합성된 유기물 분말을 에어로졸 증착법을 이용하여 가속시켜 증착하는데, 상기 유기물 분말을 전송하기 위해 산소, 질소 및 공기 등을 사용할 수 있으며, 가스 유량은 20 ℓ/min ~ 50 ℓ/min범위가 바람직하다. 이때, 20 ℓ/min 미만의 유량에서는 치밀한 막을 얻기가 어려운 문제가 있으며, 50 ℓ/min을 초과하는 유량에서는 증착된 막의 균일성이 떨어지고, 표면 거칠기가 커지는 문제가 있다. 또한, 상기 기판은 실리콘, 알루미나, 사파이어, 스트론튬 타이타네이트($SrTiO_3$), 스테인레스 스틸, 타이타늄 및 타이타늄 합금 등을 사용할 수 있다.

<42> 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 증착된 후막을 1차 열처리하여 후막내 유기물을 제거하는 단계이다. 상기 단계 3의 1차 열처리를 통해 유기물이 열분해되어 제거되고, 제거된 유기물이 차지하고 있던 자리에는 나노미터 크기의 다수의 기공들이 형성된다.

<43> 상기 1차 열처리 온도는 300 ℃ ~ 500 ℃인 것이 바람직하다. 이러한 열처리에 의해 나노미세기공들이 형성되고, 그 결과 막 내의 잔류 압축응력이 감소됨으로써 이후 2차 열처리 과정을 거치더라도 기판과 분리되지 않는 건전한 막을 제조할 수 있다.

<44> 본 발명에 따른 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 1차 열처리한 후막을 2차 열처리하는 단계이다. 상기 단계 4의 열처리에 의해 상기 1차 열처리된 후막의 결정성이 높이고, 전기적 특성을 강화시킬 수 있다. 이러한 열처리 온도는 600 ℃ ~ 900 ℃인 것이 바람직하다. 상기 2차 열처리를 통해 증착 도중 후막 내에 형성된 결함들을 제거하고, 후막의 결정화 및 결정 입자 성장이 이루어짐에 따라 우수한 특성을 지닌 압전 후막이 제조된다. 또한, 형성된 나노미세기공이 후막의 잔류 응력을 조절함으로써 두껍게 형성된 후막인 경우에도 기판과의 박리가 일어나지 않는 안정한 후막을 얻을 수 있다.

<45> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것인 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<46> <실시예 1> 유기물을 함유 분말의 제조

<47> 졸겔법을 이용한 PZT 전구체 용액을 제조하기 위해 납 전구체로서 아세트산 납(Pb acetate $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$) 234 g을 용매 2-메톡시에탄올 563 g에 용해시킨 용액과, Zr 전구체로서 지르코늄-n-프로폭사이드(Zr-n-propoxide $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$) 150 g, 티타늄 전구체로서 티타늄 이소 프로폭사이드(Ti-i-propoxide $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) 87 g을 용매 프로판올 296 g에 용해시킨 용액을 혼합하였다. 상기 혼합된 용액을 1시간 동안 교반시킨 후, 상기 교반된 용액 44 g을 첨가하여 24시간 동안 수화반응을 진행시켰다. 이때, 전구체 용액내 PZT의 조성은 최고의 전기적 특성을 나타낸다고 알려진 상경계 조성인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$이며, 농도는 0.45 M인 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 건조하여 300 ℃의 온도로 열처리한 분말을 에어로졸 증착에 적합하게 만들기 위해 에탄올을 사용한 습식밀링법으로 분쇄하였다.

<48> <실시예 2> 유기물 함유 분말의 제조

<49> 상기 열처리를 350 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

<50> <실시예 3> 유기물 함유 분말의 제조

<51> 상기 열처리를 450 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

<52> 도 1 의 (a) 및 표 1은 상기 단계 1b의 건조된 분말을 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TA Instruments, USA., SDT2960)한 결과이다.

표 1

<53>

분말의 온도(℃)	300	350	450	700
분말의 무게(%)	81.5	78.2	75.7	71.7

<54> 도 1의 (a) 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 건조된 분말은 300 ℃에서는 81.5%, 350 ℃에서는 78.2%, 450 ℃에서는 75.7%, 700 ℃에서는 71.7%로 열처리 온도가 높아짐에 따라 분말의 무게손실이 커지는 것을 알 수 있다, 이는 건조된 분말 내에 함유된 유기물이 열에 의해 분해가 일어나, 나아가 온도에 따라 제거되는 유기물의 양이 달라지는 것을 알 수 있다. 따라서 분말 열처리 온도 조절을 통해 분말내의 유기물 함량의 제어가 가능하다는 것을 알 수 있다.

<55> 이에, 본 실시예에서는 분말 열처리를 300 ℃(실시예 1), 350 ℃(실시예 2), 450 ℃(실시예 3)의 온도에서 실시한 후, 각 분말의 유기물함량을 열중량분석을 수행하여 도 1의 (b)에 나타내었다.

<56> 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 1은 12 중량%, 실시예 2는 8 중량%, 실시예 3은 5 중량%의 유기물을 포함하여, 상기 단계 1c의 열처리를 통하여 분말내의 유기물 함량을 조절할 수 있음을 확인하였다.

<57> 도 2의 (a)는 실시예 3의 입도 분석기(HELOS/BF, Sympatec GmbH, Germany)를 이용하여 제조된 분말의 크기를 측정한 결과이고, 도 2의 (b)는 주사 전자 현미경을 이용하여 분말의 실제 형태 및 크기를 분석한 결과이다. 도 2의 (a)에 나타낸 바와 같이 실시예 3은 0.3 ㎛ ~ 10 ㎛크기로 넓은 입자 크기 분포를 가짐을 알 수 있다. 또한 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 분말 입자들이 불규칙한 형상을 가지고 있으며, 이에 입자 크기 분포는 입도 분석 결과와 유사함을 알 수 있다.

<58> <실시예 4> 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전후막의 제조

<59> 상기 실시예 3의 최종 분말을 사용하여 에어로졸 증착법을 통해 5 ㎜ × 12 ㎜ 면적으로 약 10 ㎛ ~ 100 ㎛ 두께의 막을 제조하였다. 이어서, 상기 증착된 후막을 핫플레이트를 이용, 440 ℃에서 1시간 동안 가열하는 1차 열처리를 통하여 증착된 후막 내의 유기물을 완전히 제거하였으며, 700 ℃에서 1시간 동안 2차 열처리를 실시하여 최종 PZT 압전 후막을 얻었다.

<60> <비교예 1> 유기물 비함유 PZT 후막의 제조

<61> 유기물을 함유하지 않는 PZT 분말을 제조하기 위해 고상반응법을 사용하였다. PbO(68.5 g), ZrO_2(19.7 g), TiO_2(11.8 g) 분말을 볼밀을 통해 혼합 및 건조한 후, 850 ℃에서 2시간 동안 하소하여 PZT 분말을 합성하였다. 상기 분말을 다시 볼밀하여 에어로졸 증착법에 적합한 크기로 분쇄하여 최종 PZT 분말을 제조하였다. 상기 분말을 사용하여 에어로졸 증착법을 이용, Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 5 ㎜ × 12 ㎜면적으로 10 ㎛ ~ 100 ㎛두께의 PZT 막을 제조하였으며, 상기 막을 전기로를 사용하여 700 ℃에서 1시간 동안 후 2차 열처리하여 최종 PZT 막을 얻었다.

<62> 도 3은 실시예 4를 100 ㎛으로, 비교예 1을 20 ㎛으로 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 증착한 사진이다. 도 3의 (a)에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 형성과정 중, 비교예 1의 분말을 기판 위에 증착한 직후에는 막이 건전하지만, 이를 700 ℃에서 2차 열처리를 수행한 후에는, 후막 두께가 20 ㎛이상이면 기판 간의 분리가 일어나면서 막이 손상되는 것을 알 수 있다. 반면, 도 3의 (b)에 나타난 실시예 3을 100 ㎛으로 증착한 후막의 경우, 2차 열처리 후에도 막과 기판 간의 분리나 막 내에 균열이 전혀 관찰되지 않아 PZT 압전 후막이 건전하게 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 각각 형성된 후막 전체에서 동일한 결과를 보였다.

<63> 도 4는 실시예 4 표면의 미세조직을 주사전자현미경으로 분석하여 나타내었다. 각각 (a)는 20 ㎛으로 증착된 후막의 단면사진이고, (b)는 이의 표면사진이다. 또한 (c)는 100 ㎛으로 형성된 후막의 단면사진이고 (d)는 이의 표면사진이다. 도 4의 (a)와(c)에 나타난 바와 같이, 두께가 다른 후막들 모두 균일한 막 두께를 가지고 있으며, 열처리 후에도 막의 균열 또는 분리가 진행되지 않았음을 알 수 있다. 또한 도 4의 (b)와 (d)에 나타난 바와 같이, 막 두께가 100 ㎛으로 두꺼워지더라도 막내의 입자의 크기 변화는 거의 없으며, 약 100 ㎚ 내외의 균일한 크기의 입자들이 존재함을 확인할 수 있다.

<64> 도 5는 실시예 4를 20 ㎛으로 증착한 후, 1차 및 2차 열처리 전후의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 후막을 증착한 직후의 후막인 (a)내에는 기공이 거의 없는 치밀한 구

조를 나타내는 반면, 상기 증착된 후막을 1차 열처리한 후막인 (b)내의 유기물이 제거됨에 따라 다수의 나노미세기공들이 생성되었으며, 이 기공들은 2차 열처리한 후막(도 5의 (c))에 그대로 유지되었다. 이에, 상기 (b)에서 관찰된 막내에 생성된 기공들은 막에 축적된 잔류 압축응력을 해소시키는 역할을 하여 2차 열처리 후에도 막이 건전하게 유지될 수 있다.

<65> 도 6은 실시예 3을 사용하여 증착한 막, 1차 및 2차 열처리 후의 막에 대한 X-선 회절 분석결과(D-MAX 2200, Rigaku Co., Japan)이다. 상기 분석은 증착된 막이 1차 및 2차 열처리 단계에서의 상변화에 대한 정보를 제공할 수 있다. 증착막의 경우, 피크의 폭이 넓고, 강도도 낮아서 에어로졸 증착법으로 제조된 막의 전형적인 특징을 나타낸다. 상기 증착막을 1차 열처리를 하면, 31 ℃ 부근의 PZT(110)상을 비롯한 PZT 결정상들의 피크 강도가 높아지고, 피크 폭도 줄어든 것을 확인할 수 있는데, 이는 1차 열처리 공정에서 유기물이 제거됨과 동시에 막의 결정화도 일부 진행되었음을 의미한다. 이를 2차 열처리한 막의 경우, 피크 강도가 더욱 높아지고, 피크 폭도 뚜렷이 감소한 것을 확인할 수 있는데, 이는 1차 열처리 온도보다 더 높은 온도에서 열처리함에 따라 결정화가 더욱 진행됨과 동시에 결정입자들이 성장하였기 때문으로 판단된다. 또한, 2차 열처리한 막 내부에는 일반적으로 PZT 막의 특성을 저하시킨다고 알려진 파이로클로어 상과 같은 제2상이 전혀 관찰되지 않고, 페로브스카이트 구조의 순수한 PZT 결정상으로만 이루어져 있어 PZT 후막이 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

<66> <실험예 1> 유기물 함유 PZT 후막 및 유기물 비함유 PZT 후막의 전기적 특성 측정

<67> 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3을 실시예 4의 방법으로 제조한 20 ㎛두께의 후막과 비교예 1을 10 ㎛두께로 제조한 후막의 강유전특성(Precision LC, Radiant Technologies Inc., U.S.A.)을 측정하여 도 7 및 표 2에 나타내었다. 도 7의 (a)는 상기 실시예들 및 비교예의 분극 대 전기장 세기를 측정하여 나타낸 그래프이고 도 7의 (b)는 상기 실시예들 및 비교예의 잔류 분극 및 항전계 값의 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다(항전계 값은 좌측 축의 값을, 잔류 분극은 우측 축의 값을 참조함). 비교예 1을 20 ㎛이상의 두께를 가지는 막에서는 열처리 후 막이 손상되어 전기적 특성을 측정할 수 없었기 때문에, 10 ㎛의 두께를 가지는 후막에 대한 특성 값을 나타냈다.

표 2

<68>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
잔류분극(μC/㎠)	17	16.5	22.3	12.8
항전계(kV/cm)	67	53.5	48.5	32
비 유전상수	523	549	635	995
유전손실	0.080	0.022	0.020	0.018

<69> 도 7 및 표 2에 나타난 바와 같이, 모든 막들에서 전형적인 강유전체 특성을 나타내는 이력곡선이 관찰되었다.

<70> 도 7의 (b)로부터, 유기물이 함유된 분말을 사용하여 증착된 막의 경우, 각각의 잔류 분극은 비교예 1 (12.8), 실시예 2 (16.5), 실시예 1(17.0), 실시예 3(22.3)의 순서로 증가하였다. 특히 실시예 3의 잔류 분극값(22.3)은 비교예 1(12.8)에 비해 약 70%증가하여 우수한 강유전 특성을 확인하였다. 또한, 각각의 항전계값은 실시예 1(67.0), 실시예 2(53.5), 실시예 3(48.5)의 순서로 감소하여 유기물 함량에 따른 막내의 기공률의 변화로 우수한 강유전 특성을 나타내었다.

<71> 도 8 및 표 2는 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1의 비 유전상수 및 유전 손실을 측정하여 나타내었다. 도 8 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 비유전 상수는 각각 실시예 1(523), 실시예 2(549), 실시예 3(635)으로 증가하고, 유전손실은 실시예 1(0.080), 실시예 2(0.022), 실시예 3(0.020)으로 감소하여 열분해 온도가 높아질수록 비 유전상수가 높아지고, 유전손실이 낮아서 우수한 전기적 특성을 확인하였다.

<72> 이상에서 살펴본 바와 같이, 유기물이 함유된 원료분말을 사용하여 에어로졸 증착법으로 후막을 제조하여 1차 열처리 및 2차 열처리를 실시했을 경우, 막 두께가 100 ㎛인 후막도 열처리후 기판과 분리되지 않고 막이 건전하게 유지되었으며, 후막내에 어떠한 균열도 관찰되지 않았다. 또한 상기 방법으로 제조한 PZT 후막은 우수한 전기적 특성을 지니고 있는 것을 확인하였다.

발명의 효과

<73> 본 발명은 유기물 및 나노미세기공을 함유하는 PZT계 압전 후막으로, 유기물을 함유한 PZT 분말을 원료분말로

사용하여 후막을 증착한 후, 1차 열처리를 통해 나노미세기공을 후막에 형성시키고 전기적 특성 향상을 위해 2차 열처리를 실시함으로써, 상기 후막 두께가 증가하여도 기판과 분리되지 않고 균열이 없는 건전한 PZT 압전 후막을 제조할 수 있다. 특히 본 발명에 의해 제조된 PZT 압전 후막은 종래의 후막보다 막 증착시간이 짧고, 빠른 열처리 승온 속도 및 냉각 속도로 제조할 수 있으며, 증착 가능한 막의 두께가 두꺼워 뛰어난 전기적 특성과 안정성을 갖고 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 PZT계 압전 후막은 고감도, 고출력, 안정성 및 빠른 응답속도를 지니는 센서 및 액츄에이터에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> **도 1**의 (a)는 본 발명에 따른 PZT 분말의 열중량 분석 그래프이고, (b)는 본 발명에 따른 유기물 함량을 나타낸 그래프이고;

<2> **도 2**의 (a)는 본 발명에 따른 PZT 분말의 입도분석 그래프이고, (b)는 본 발명에 따른 분말의 전자주사현미경 사진이고;

<3> **도 3**의 (a)는 비교예 1의 PZT계 후막의 열처리 전후 사진이고, (b)는 본 발명에 따른 열처리 전후 사진이고;

<4> **도 4**는 본 발명에 따른 PZT계 후막의 단면 및 표면을 관찰한 전자주사현미경 사진이고;

<5> **도 5**는 본 발명에 따른 PZT계 후막의 열처리 단계에 따른 미세구조를 관찰한 전자주사현미경사진이고;

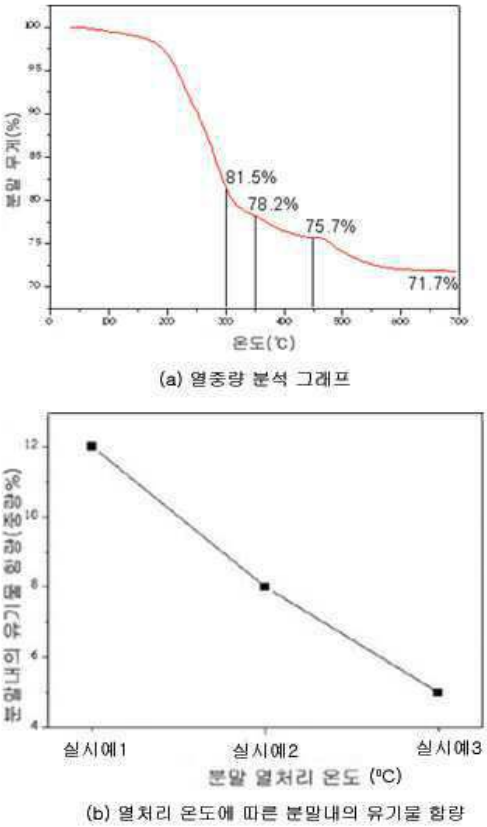
<6> **도 6**은 본 발명에 따른 PZT계 후막의 각 제조공정에 따른 X-선 회절 그래프이고;

<7> **도 7**은 본 발명에 따른 PZT계 후막의 잔류분극, 항전계의 강유전 특성을 나타낸 그래프이고; 및

<8> **도 8**은 본 발명에 따른 PZT계 후막의 유전 특성을 나타낸 그래프이다.

도면

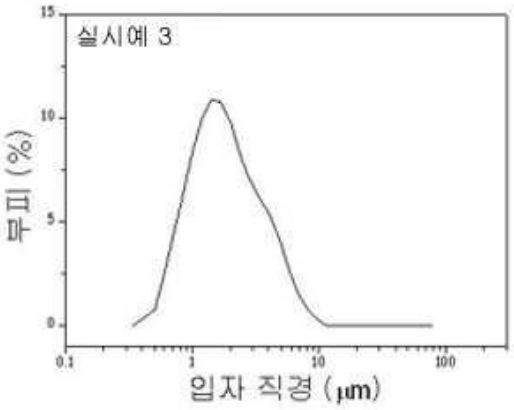
도면1



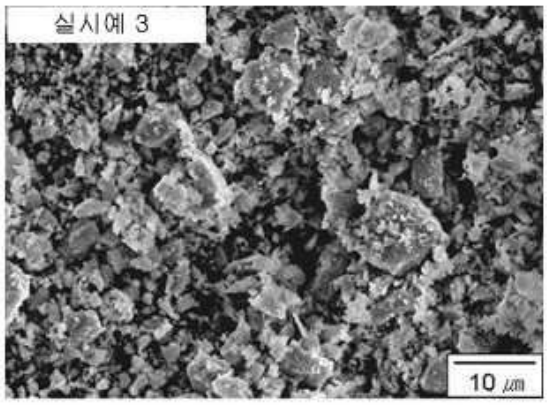
(a) 열중량 분석 그래프

(b) 열처리 온도에 따른 분말내의 유기물 함량

도면2

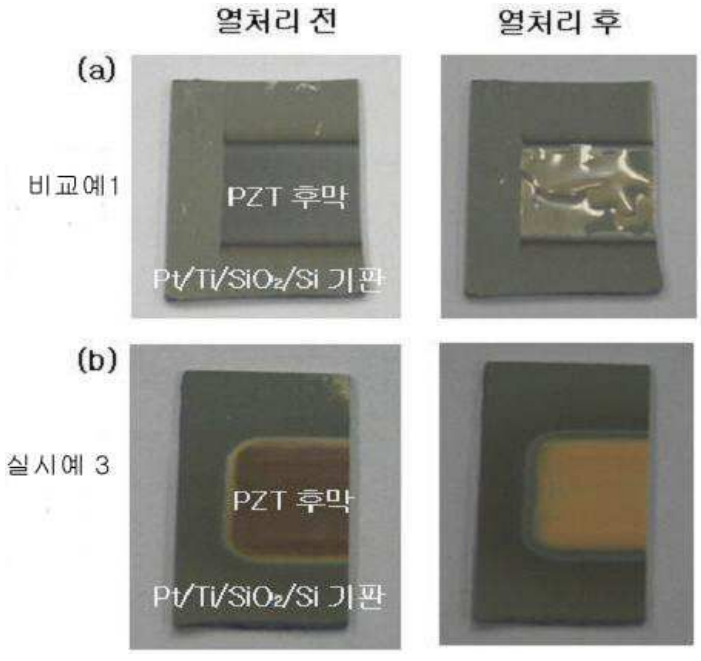


(a) 입도 분석 그래프

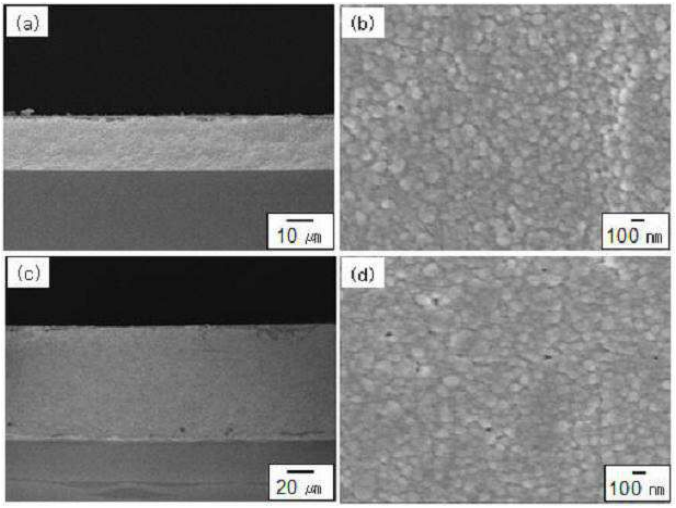


(b) 주사전자 현미경 사진

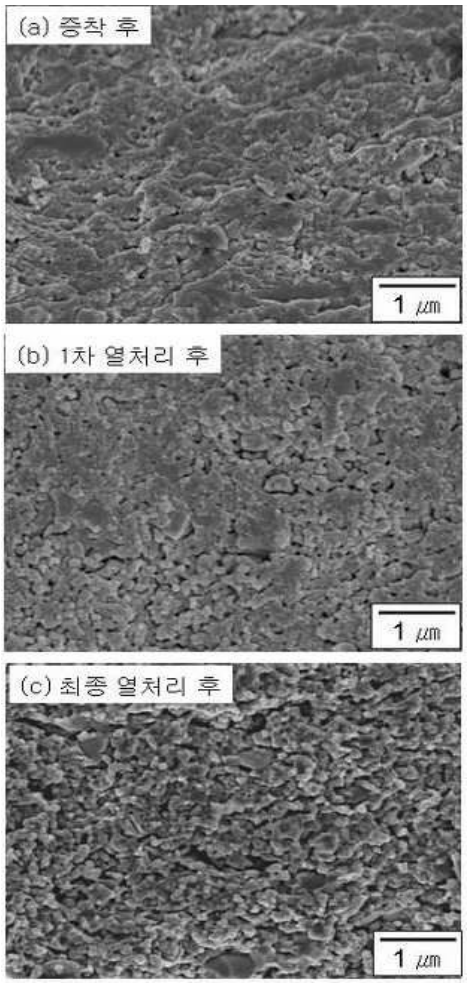
도면3



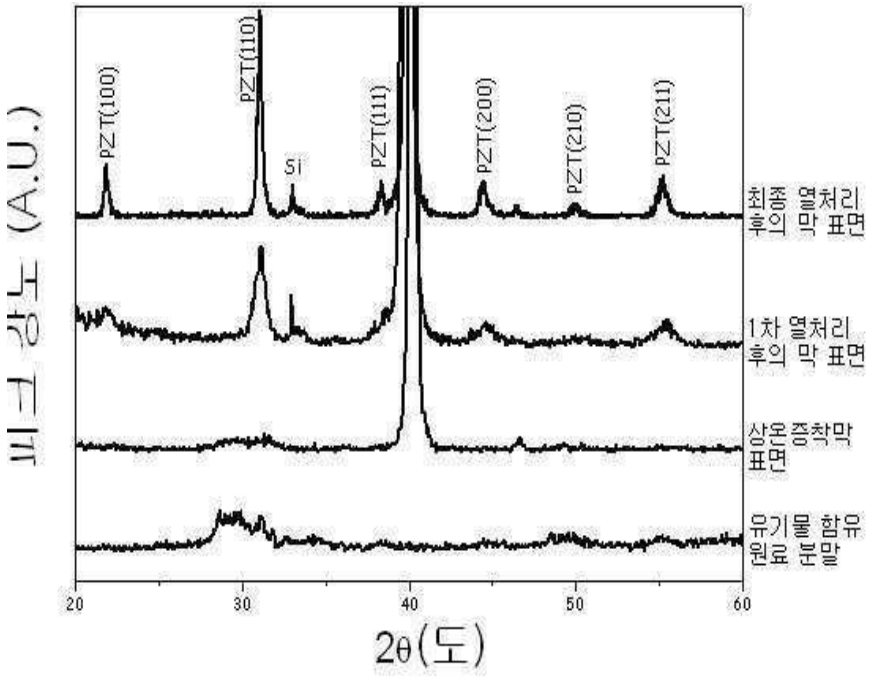
도면4



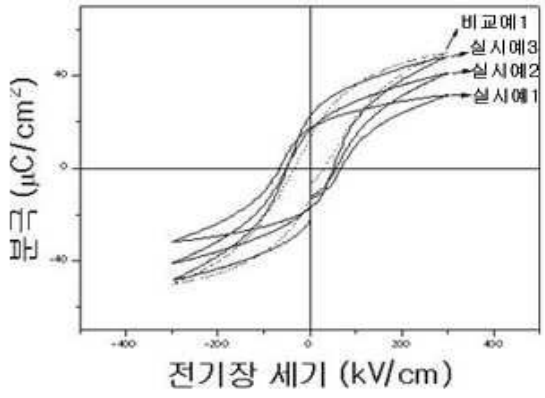
도면5



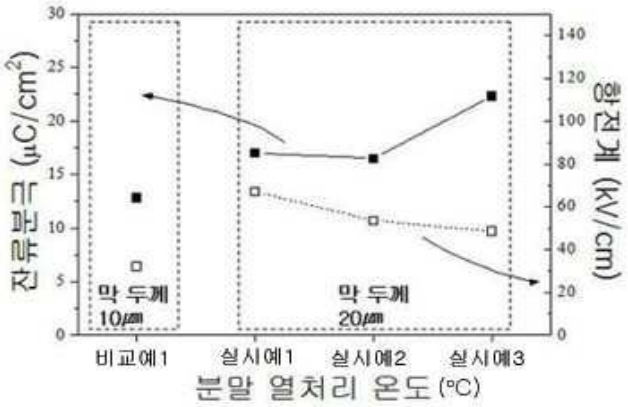
도면6


PZT(100)
PZT(110)
Si
PZT(111)
PZT(200)
PZT(210)
PZT(211)
최종 열처리 후의 막 표면
1차 열처리 후의 막 표면
상온증착막 표면
유기물 함유 원료 분말
피크 강도 (A.U.)
20
30
40
50
60
2θ(도)

도면7



(a) 분극-전기장 세기 그래프



(b) 잔류분극 및 항전계 값의 변화

도면8

