(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0121524
(43) 공개일자 2009년11월26일

(51) Int. Cl.
H01L 41/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0047473
(22) 출원일자 2008년05월22일
심사청구일자 2008년05월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
최종진
부산시 연제구 거제1동 월드메르디앙 APT 2차 201동 1502호
박동수
경남 창원시 상남동 90-16
(74) 대리인
이원희

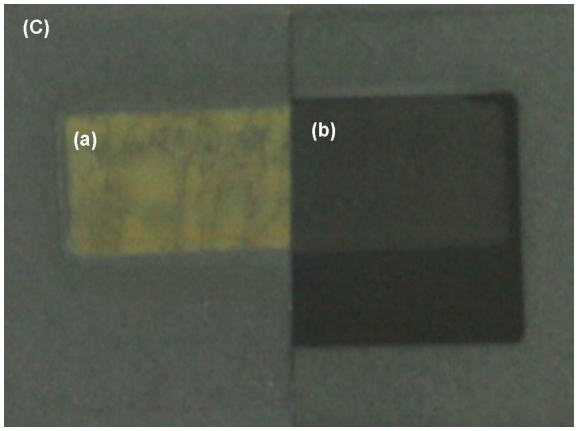
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막 및 이의제조방법

(57) 요 약

본 발명은 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 에어로졸 증착법을 이용하여 치밀한 구조를 갖는 상온 전도성 막을 금속기판과 PZT계 압전 후막사이에 형성시킨 압전 후막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 에어로졸 증착법을 이용하여 형성된 치밀한 구조의 전도성 산화물 후막을 기판 위에 증착시키고, 이 위에 PZT계 압전 후막을 증착한 후 열처리함으로써, 열처리 과정에서의 금속 기판의 산화를 방지할 뿐만아니라 금속 기판과 PZT계 압전 후막의 반응을 억제하여 뛰어난 전기적 특성을 갖는 압전 및 강유전 후막의 제조가 가능하다. 따라서 본 발명에 따른 압전 후막 및 이의 제조 방법은 금속 기판을 이용한 엑츄에이터, 센서 등의 압전 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 기판과 PZT계 압전 후막사이에 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 기판은 티타늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈 및 니켈 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 PZT계 후막은 $Pb_{1+a}(Zr_b,Ti_{1-b})O_3$ 조성물로 이루어지고, a는 0 내지 0.1의 범위를 갖고 b는 0.3 내지 0.7의 범위인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 PZT계 압전 후막은 두께가 0.1 - 100 ㎛인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전도성 막은 금속기판의 산화를 방지하고, PZT계 압전 후막과 기판상의 반응을 억제하는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전도성 막은 La_2O_3 또는 $La(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ 및 NiO, $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ 또는 $Ni(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$의 혼합 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전도성 막은 에어로졸 증착법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전도성 막은 1 - 50 ㎛인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막.

청구항 9

전도성 산화물 원료 분말을 혼합· 하소한 후 재밀링하여 전도성 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 전도성 산화물 분말을 금속 기판상에 에어로졸법으로 증착시켜 전도성 막을 형성하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 형성된 상온 전도성 막에 PZT계 세라믹 분말으로 PZT계 압전 후막을 형성하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 PZT계 압전 후막이 형성된 전도성 막/압전 후막을 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 제1항의 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 단계 1의 전도성 산화물 원료는 La_2O_3 또는 $La(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ 및 NiO, $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ 또는 $Ni(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 단계 1의 원료분말은 몰비율로 1:1 혼합되는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제

조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 단계 1의 원료분말의 하소는 600 - 900 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 단계 1의 전도성 산화물 분말의 평균 입경은 0.5 - 5㎛인 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 단계 2의 증착은 에어로졸 증착법으로 전도성 산화물 분말을 100 - 500 m/s로 가속시켜 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 단계 3의 형성은 에어로졸 증착법, 스퍼터링법, 졸-겔(Sol-gel)법 및 스크린 프린팅법으로 이루어진 군으로 선택되는 어느 하나 또는 이를 병용하는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 에어로졸 증착법은 PZT계 세라믹 분말을 100 - 500 m/s의 속도로 가속시켜 분사시키는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 상기 단계 3의 PZT계 세라믹 분말은 0.5 - 5 ㎛의 입자를 밀링, 하소 및 열처리 단계를 거쳐 사용하는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 단계 4의 열처리는 500 - 900℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고성능 압전 후막의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막 및 이의 제조방법에 관한것이다.

배 경 기 술

<2> 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.

<3> 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. 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.

<4> 대표적인 압전소재인 PZT계 산화물 세라믹스는 우수한 강유전성, 초전성 및 압전 특성을 가지고 있어 벌크 뿐만 아니라 박막 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.

<5> PZT계 압전 후막을 사용함에 있어서, 기판을 기계적 특성이 우수한 금속을 이용할 경우 PZT계 압전 후막에서 발현되는 변위를 보다 효과적으로 전달할 수 있으므로 센서 및 액츄에이터 소자 제작에 있어 보다 유용하게 사용될 수 있다. 또한 금속기판의 전도성을 이용하여 백금등의 하부전극 없이 기판을 바로 전극으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 이러한 이유로 금속 기판위에 우수한 전기적 특성을 가지는 압전 후막을 제조하고자 하는 노력이 이루어져 왔으나, PZT계 압전 후막의 전기적 특성을 발현시키기 위해서는 500 - 900 ℃에서의 열처리 과정이 필수적이고, 이러한 열처리 과정에서 금속 기판의 산화 및 금속기판과 PZT계 압전 후막과의 반응 등에 의해 계면에 저유전층이 형성되어 기존의 백금전극이 코팅된 실리콘 및 사파이어, 알루미나, 지르코니아 등의 세라믹 기판등에 코팅된 PZT계 압전 후막에 비해 전기적 특성이 현저히 저하되는 문제점이 발생한다.

<6> 이를 해결하기 위하여, 금속 기판위에 산화 및 반응을 억제할 수 있는 전도성 산화물 층을 증착하고자 하는 노력이 기울여져 왔으나, 기존의 전도성 산화물 코팅 방법으로는 막의 두께가 충분히 두껍지 못하고 여전히 금속 기판의 산화 및 반응을 충분히 억제하지 못하여 전기적 특성이 충분치 못한 문제를 가지고 있다.

<7>

<8> $LaNiO_3$ (이하 LNO)는 페로브스카이트(perovskite)형 복합화합물로 3d궤도를 갖는 천이금속인 Ni의 가전자가 +2가에서 +3가로 변화함에 따라서 전기적 또는 자기적 성질이 변화하는 금속적 전기전도성 산화물이다. 상기 물질은 상온에서의 전기전도도가 우수함과 동시에 내열성, 내산화성 및 내부식성이 뛰어나고, 산화-환원의 변환특성이 우수하므로 가스센서용 재료나 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 연구되고 있으며, 온도가 증가함에 따라 전도성이 감소하는 금속적 전도성을 가지므로 강유전성 비휘발 메모리 소자나 압전 및 초전소자의 전극으로 사용되기도 한다. 그러나 상기 LNO 산화물은 약 1000 이상의 소결온도에서 La_2NiO_4 상 등으로 분해가 일어나 LNO 단일상의 벌크 형태의 치밀한 세라믹스를 얻기는 매우 힘들고, 필름 형태의 경우에도 졸겔(sol-gel)법 등을 이용한 수백 나노 두께의 박막 형태로만 제조가 가능한 문제점이 있다.

<9> 대한민국 등록특허 제284892호에서는 감/가압식 슬러리 코팅장치를 이용하여 치밀막을 제조함에 있어서, 외부에서 압력을 가하여 다공성 지지체 양단에 압력차를 유발시켜 세라믹 고상입자가 분산된 슬러리로부터 용매를 제거하여 코팅층을 지지체 위에 형성시키는 것을 특징으로 하는 슬러리 코팅법을 이용한 치밀막의 제조방법을 개시하고 있다.

<10> 유럽 등록특허 제0974564호에서는 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 코팅을 고속화염용사로 코팅하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 고속화염용사코팅의 경우에는 화염의 온도가 낮아 전도성 산화물이 충분히 용융되지 않을 수 있는 문제점이 있다. 또한 상기 방법으로 스테인레스 스틸에 전도성 산화물층을 코팅할 경우 산화막의 치밀성은 여전히 요구되는 정도보다 낮아 산화 방지력이 낮은 문제점이 있다.

<11> 그러나 상기 발표된 방법들은 고온공정으로 인한 La_2NiO_4 로의 상분해 등을 막을 수 없으며 치밀한 막을 제조하기 어려운 문제가 있다.

<12> 이에 본 발명자들은 상온 공정인 에어로졸 증착법을 이용하여 전도성 막을 제조하는데 성공하였으며 이를 PZT계 압전 후막과 금속기판사이에 완충층으로 형성하여 기판과 PZT계 압전 후막과의 반응으로 인해 형성되는 반응층 생성을 억제시키고, 이로 인해 금속 기판상에 우수한 압전 및 강유전 특성이 향상된 PZT계 압전 후막을 제조하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<13> 본 발명의 목적은 상온 전도성 막을 완충층으로 포함하는 고성능 압전 후막을 제공하는데 있다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 에어로졸 증착법을 이용하여 치밀한 구조를 갖는 상온 전도성 막을 금속기판과 PZT계 압전 후막사이에 형성시킨 압전 후막을 제공하고, 이의 제조방법을 제공한다.

효 과

<16> 본 발명에 의하면 에어로졸 증착법을 이용하여 형성된 치밀한 구조의 전도성 산화물 후막을 기판 위에 증착시키고, 이 위에 PZT계 압전 후막을 증착한 후 열처리 함으로써, 열처리 과정에서의 금속 기판의 산화를 방지할 뿐만아니라 금속 기판과 PZT계 압전 후막의 반응을 억제하여 뛰어난 전기적 특성을 갖는 압전 및 강유전 후막의 제조가 가능하다. 따라서 본 발명에 따른 압전 후막 및 이의 제조 방법은 금속 기판을 이용한 엑츄에이터, 센서 등의 압전 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<18> 본 발명은 금속 기판과 PZT계 압전 후막사이에 상온 전도성 막을 포함하는 고성능 압전 후막을 제공한다.

<19> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막은 금속 기판과 PZT계 압전 후막사이에 상온에서 에어로졸 증착법을 이용하여 증착된 전도성 막을 포함할 수 있다. 상기 증착된 전도성 막은 단일상의 $LaNiO_3$ 조성을 가지고, 막의 치밀도가 높으며 두꺼운 전도성 막을 형성하여, 압전 후막의 결정성을 증가시키기위해 필수적인 열처리단계 중 발생할 수 있는 금속기판의 산화와 금속기판과 PZT계 압전 후막의 반응을 억제시키고 압전 효율을 증가시킬 수 있다.

<20> 상기 금속 기판은 기계적 특성이 우수하여 PZT계 압전 후막에서 발현되는 변위를 효과적으로 전달할 수 있다. 티타늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈 또는 니켈 합금을 사용할 수 있으며 바람직하게는 티타늄을 사용할 수 있다.

<21> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막에 있어서, 상기 PZT계 후막은 $Pb_{1+a}(Zr_b,Ti_{1-b})O_3$ 조성물을 사용할 수 있으며, 이때 상기 a는 0 내지 0.1의 범위를 갖고 b는 0.3 내지 0.7의 범위인 것이 바람직하다.

<22> 상기 a 및 b가 각각 상기의 범위를 벗어나면 막의 균일성이 나빠지거나 전기적 특성이 저하되는 문제가 있다.

<23> 상기 PZT계 압전 후막은 두께가 0.1 - 100 ㎛인 것이 바람직하다. 상기 PZT계 압전 후막이 0.1 ㎛미만이면 압전 변위가 충분하지 못한 문제가 있고, 100 ㎛을 초과하면 열처리 과정에서 막이 박리되는 문제가 있다.

<24> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막에 있어서, 상기 상온 전도성 막은 La_2O_3 또는 $La(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ 및 NiO, $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ 또는 $Ni(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$의 혼합 조성물로 이루어질 수 있다. 상기 전도성 막은 에어로졸 증착법으로 형성될 수 있으며, 에어로졸 증착법으로 형성된 전도성 막은 막의 치밀도가 높으며, 종래 산화막과 비교하여 두꺼운 막을 갖고 있어 뛰어난 전기전도 특성을 가지고, 금속 기판의 산화 및 내부식 방지에 우수한 효과를 갖는다.

<25> 이때, 상기 전도성 막의 두께는 1 - 50 ㎛인 것이 바람직하다. 상기 전도성 막의 두께가 1 ㎛미만이면 산화 및 내부식 방지막으로의 효과가 충분치 못한 문제가 있고, 50 ㎛를 초과하면 막과 기판 사이의 접합성이 저하되어 막이 기판으로부터 쉽게 분리되는 문제가 있다.

<26>

<27> 한편, 본 발명은 전도성 산화물 원료 분말을 혼합· 하소한 후 재밀링하여 전도성 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 전도성 산화물 분말을 금속 기판상에 에어로졸법으로 증착시켜 전도성 막을 형성하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 형성된 상온 전도성 막에 PZT계 세라믹 분말로 PZT계 압전 후막을 형성하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 PZT계 압전 후막이 형성된 전도성 막/압전 후막을 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 상기 고성능 압전 후막의 제조방법을 제공한다.

<28> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 전도성 산화물 원료 분말을 혼합· 하소한 후 재밀링하여 전도성 산화물 분말을 제조하는 단계로서 구체적으로는 La_2O_3 또는 $La(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$등의 La를 포함하는 원료 분말과 NiO, $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ 또는 $Ni(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$등의 원료 분말을 볼밀 등의 방법으로 혼합한 후 하소하여 전도성 산화물을 제조한 후, 다시 밀링하여 에어로졸 분사에 적합한 크기의 분말로 제조하는 단계이다.

<29> 이때, 상기 원료 분말들은 몰비율로 1:1 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 비율 범위를 벗어나면 전도성 막을 이루는 $LaNiO_3$ 상의 수율이 저하되어 막의 전도성이 저하되는 문제가 있다.

<30> 상기 단계 1의 원료분말의 하소는 600 - 900 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도가 600 ℃미만인 경우 반응이 완료되지 않아 원료물질이 잔존하는 문제점이 있고, 900 ℃를 초과하는 경우 원료분말의 분해로 인하여 단일상의 $LaNiO_3$를 얻기 힘든 문제점이 있다. 또한 상기 하소는 12 - 20 시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

<31> 상기 단계 1에서 전도성 산화물 분말을 얻기 위한 밀링은 100 - 300 rpm에서 1 - 10 시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

<32> 이때, 전도성 산화물 분말의 평균 입경은 0.5 - 5 ㎛인 것이 바람직하다. 상기 분말의 크기가 0.5 ㎛ 미만일 경우 치밀한 막을 얻기 어려운 문제점이 있고, 5 ㎛을 초과할 경우 막형성 속도가 느려지고 막의 균일도가 저하되는 문제점이 있다.

<33> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 전도성 산화물 분말을 금속 기판상에 에어로졸법으로 증착시켜 전도성 막을 형성하는 단계로서, 구체적으로는 티타늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈 또는 니켈 합금 기판상에 상기 단계 1에서 제조된 전도성 산화물 분말을 에어로졸 증착법에 의하여 증착시키는 단계이다.

<34> 상기 단계 1에서 제조된 전도성 산화물 분말을 상온에서 에어로졸 증착법으로 100 - 500 m/s의 속도로 가속시켜 기판에 충돌시킴으로써 전도성 산화물의 상변화 없이 단단한 성형체 막을 증착시킨다. 상기 에어로졸 증착을 위한 장비는 에어로졸실(aerosol chamber)과 증착실 (deposition chamber)을 포함하여 구성되어 있으며, 펌프를 통해 증착실의 진공도를 낮추어 에어로졸실에서 형성된 분말과 수송가스 혼합체가 증착실로 이동하면서 기판과 충돌해 막을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

<35> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 형성된 상온 전도성 막에 PZT계 세라믹 분말로 PZT계 압전 후막을 형성하는 단계이다. 상기 PZT계 압전 후막은 에어로졸 증착법, 스퍼터링, 솔-젤 증착법 또는 스크린 프린팅 등의 방법을 통하여 압전 후막을 치밀한 전도성 산화물 후막이 증착된 금속 기판위에 증착하는 단계이다.

<36> 상기 단계 2에서 에어로졸 증착법을 이용하여 PZT계 압전 후막을 형성할 경우, 평균입경 0.5 - 5 ㎛의 PZT계 분말을 밀링, 하소 및 열처리 과정을 통해 제조하여 이를 100 ~ 500 m/s의 속도로 가속시켜 기판에 충돌시킴으로써 단단한 압전 성형체 막을 형성시킬 수 있다.

<37> 상기 PZT계 세라믹 분말의 평균 입경이 0.5 ㎛ 미만이거나 5㎛를 초과하면 형성되는 막이 치밀하지 않는 문제가 있다.

<38> 본 발명에 따른 고성능 압전 후막의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 PZT계 압전 후막이 형성된 전도성 막/압전 후막을 열처리하는 단계로, 상기 열처리는 증착 도중 막 내에 형성된 결합들을 제거하고, 전도성 막 및 압전 후막의 결정성을 향상시키고, 결정 입자 성장을 이루어지도록 하여 우수한 특성을 지닌 압전 후막을 제조할 수 있다.

<39> 이때, 상기 열처리는 500 - 900 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 500 ℃미만이면 결정성, 결정입자 성장 등이 이루어지지 않아 전기적 특성이 저하되는 문제가 있고, 900 ℃를 초과하면 압전막과 기판과의 반응이 심하게 발생되어 본 발명에 따른 압전 후막의 전기적 특성이 저하되는 문제가 있다.

<40> 이하 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<41> **<실시예 1> 고성능 압전 후막의 제조**

<42> 단계 1. 전도성 산화물 분말의 제조

<43> La_2O_3 및 $Ni(CH_3COO)_4 \cdot H_2O$의 원료분말 각각 44.68 g 및 68.71 g을 볼밀로 24 시간동안 혼합한 후, 900 ℃에서 16 시간동안 하소하여 전도성 산화물을 제조하였다. 상기 전도성 산화물을 다시 볼밀로 밀링하여 평균 입경이 2.02 ㎛인 전도성 산화물 분말을 제조하였다.

<44> 단계 2. 전도성 막 증착

<45> 상기 단계 2에서 제조된 전도성 산화물 분말을 에어로졸 증착법을 이용하여 300 m/s로 가속시켜 티타늄 기판상에 ~ 8㎛ 의 두께로 증착하였다. 상기 에어로졸 증착을 위한 장비는 에어로졸실(aerosol chamber) 및 증착실(deposition chamber)을 포함하고 있으며, 펌프를 통해 증착실의 진공도를 낮추어 에어로졸실에서 형성된 분말과 수송가스 혼합체가 증착실로 이동하면서 기판과 충돌하면서 막을 형성하도록 하였다.

<46> 단계 3. PZT계 압전 후막의 증착

<47> 평균입경 1 ㎛의 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말을 밀링, 하소 및 열처리 과정을 통해 제조하여 이를 에어로졸 증착법을 이용하여 300 m/s로 가속시켜 상기 단계 2에서 제조된 전도성 막이 증착된 티타늄 기판상에 ~20 ㎛의 두께로 증착하였다.

<48> 단계 4: 전도성 막/PZT계 압전 후막의 후열처리

<49> 상기 단계 3에서 제조된 전도성 막/PZT계 압전 후막을 전기로에서 800 ℃에서 1시간동안 열처리하였다.

<50> <비교예 1>

<51> 단계 1. PZT계 압전 후막의 증착

<52> 평균입경 1 ㎛의 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말을 밀링, 하소 및 열처리 과정을 통해 제조하여 이를 에어로졸 증착법을 이용하여 300 m/s로 가속시켜 티타늄 기판상에 ~20 ㎛의 두께로 증착하였다.

<53> 단계 2. 전도성 막/PZT계 압전 후막의 후열처리

<54> 상기 단계 1에서 제조된 PZT계 압전 후막을 전기로에서 800 ℃에서 1시간동안 열처리하였다.

<55> **<실험예 1> PZT 후막의 상분석 및 미세구조 관찰**

<56> 본 발명에 따른 증착방법으로 증착된 PZT 후막의 물리적 및 화학적 성질을 알아보기 위하여 하기와 같은 방법으로 상분석 및 미세구조분석을 위한 실험을 수행하였다.

<57> (1) 미세구조 관찰

<58> 상기 실시예 1 내지 비교예 1에 따라 제조된 압전 후막을 촬영하여 도 1에 나타내었다.

<59> 도 1에 나타낸 바와 같이, 상온전도성 막이 코팅되지 않은 비교예 1(a)은 PZT계 압전 후막이 기판과 반응을 일으켜 균열이 발생하였음을 알 수 있다. 이에 비해 실시예 1은 전도성 막 뿐만아니라 PZT계 압전 후막이 건전하게 남아있음을 알 수 있다.

<60> 실시예 1의 단면 및 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하고 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

<61> 도 2에 나타낸 바와 같이 단면 사진에 나타난 바와 같이 상기 후막은 기판과 잘 밀착되어 있음을 알 수 있다.

<62> 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(b) 및 실시예 1의 전도성 막(a) 표면이 치밀한 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

<63> 치밀하게 형성된 전도성막 및 PZT계 압전 후막은 강유전, 유전, 압전 등의 전기적 물성을 향상시키고, 산화 방지를 위한 산소와의 접촉 방지 및 PZT 압전 후막과 금속기판 사이의 반응을 억제하는 확산방지층 역할을 하는 것을 확인하였다.

<64> (2) 상분석

<65> 상기 실시예 1 및 비교예 1의 입자상을 확인하기 위하여, X선 회절분석을 수행하였으며(XRD, D-MAX 2200, Rigaku Co., Japan), 그 결과를 도 4에 나타내었다.

<66> 도 4에서 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우 전기적 특성을 저하시키는 것으로 알려진 파이로클로로(pyrochlore)구조의 2차상이 발견되었으며, 또한 기판의 티타늄이 PZT 후막 내부로 확산되어 들어가 XRD 픽의 분리가 일어나며 PZT의 구조가 정방정상(tetragonal phase)로 변하였음을 확인할 수 있다. 이를 통해 계면에 반응층이 형성되었을 것이라 유추할수 있으며, 반응층으로 인해 압전 후막의 전기적 특성도 높지 않을 것이라 추측할 수 있다. 이에 비해, 실시예 1은 파이로클로로 이차상이 발견되지 않았으며 막의 구조변화도 관찰되지 않았다. 이를 통해 상온전도성 막이 티타늄기판의 산화 억제와 동시에 티타늄 금속기판과 PZT 후막 사이의 반응을

억제하는 완충층으로 작용하였음을 확인하였다.

<67> **<실험예 2> PZT 후막의 전기적 특성 측정**

<68> 상기 실시예 1 및 비교예 1의 전기적 특성을 측정하기 위해 다음과 같은 분석을 수행하였다.

<69> (1) 강유전 특성 측정

<70> 상기 실시예 1 및 비교예 1의 강유전 이력곡선을 측정하여 도 5에 나타내었다 (Precision LC, Radiant Technologies Inc., U.S.A.).

<71> 도 5에 나타난 바와 같이, 상온전도후막이 증착되지 않은 비교예 1의 잔류분극 값은 8 μC/cm^2이고, 실시예 1의 잔류 분극값은 43 8 μC/cm^2으로, 실시예 1의 강유전 특성이 향상된 것을 확인하였고, 또한 비교예 1의 항전계 값은 89 kV/cm이고, 실시예 1의 항전계 값은 52 kV/cm으로 실시예 1에 포함되어 있는 상온전도막의 확산 방지 역할에 의하여 계면 반응층 형성을 억제하여 항전계값이 감소함을 확인하였다. 이를 통해, 전도성막이 압전 후막에 사용되기에 충분한 전기전도도를 갖고 있다는 것을 확인하였다.

<72> 상기 강유전 특성 증가하는 것을 통하여, 전도성 막이 티타늄 기판의 산화를 막아주고 티타늄 확산 억제를 통해 계면반응층 생성을 억제하여 저유전층에 의한 손실을 막아주는 것을 확인하였다.

<73> (2) 비유전율 및 유전손실 특성 측정

<74> 상기 실시예 1 및 비교예 1의 측정 주파수에 따른 비유전율 및 유전손실 변화를 측정하여 도 6에 나타내었다 (HP4294 impedance meter).

<75> 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 유전 특성이 향상되어 1kHz에서의 비유전율이 260에서 1010으로 향상됨을 확인할수 있고, 유전손실도 1kHZ에서 0.19에서 0.14로 감소됨을 알 수 있다. 상기와 같은 유전 특성 증가를 통해, 전도성 막이 티타늄 기판의 산화를 막아주고 티타늄 확산 억제를 통해 계면반응층 생성을 억제하여 저유전층에 의한 손실을 막아주는 것을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

<76> 도 1은 본 발명에 따른 일실시형태를 촬영한 사진이고((a) 비교예 1, (b) 실시예 1, (c) 티타늄 기판;

<77> 도 2는 본 발명에 따른 일실시형태의 단면 미세구조를 주사전자현미경으로 촬형한 사진이고((a) 티타늄기판, (b) 전도성 막, (c) 실시예 1);

<78> 도 3은 본 발명에 따른 일실시형태의 표면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고((a) 전도성 막, (b) 실시예 1);

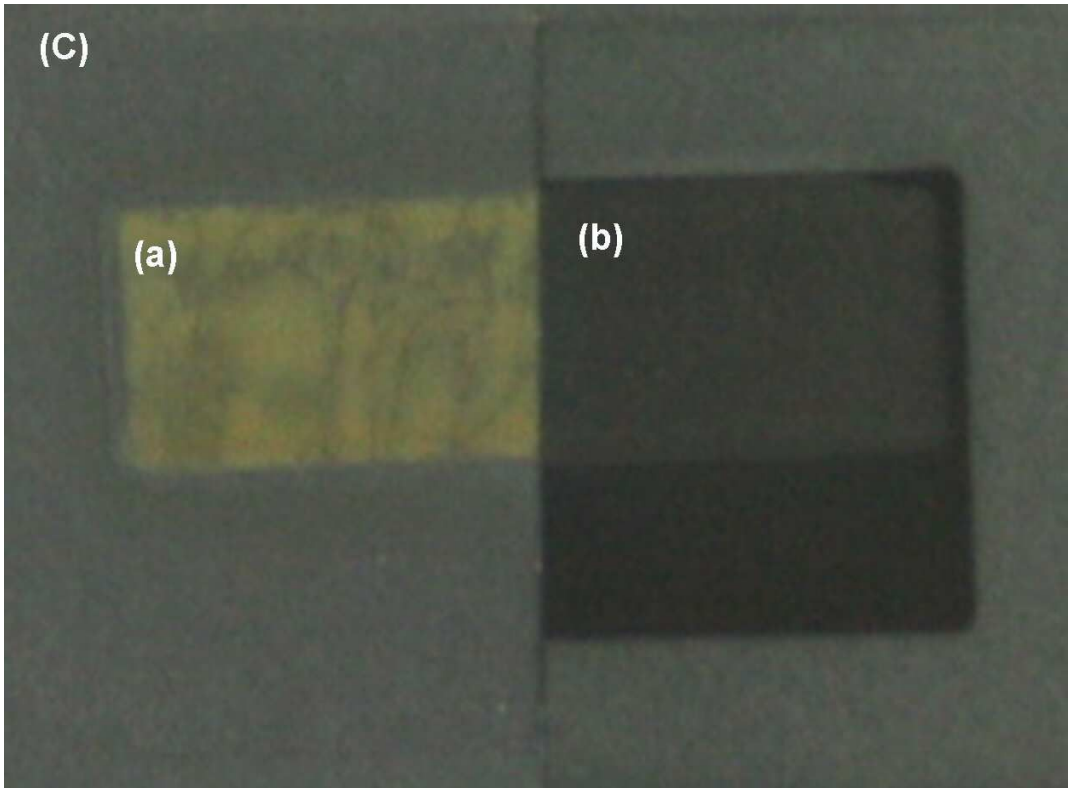
<79> 도 4. 본 발명에 따른 일실시형태를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석한 그래프이고((a) 실시예 1,(b) 비교예 1);

<80> 도 5. 본 발명에 따른 일실시형태의 분극 특성을 측정한 그래프이고((a) 실시예 1,(b) 비교예 1); 및

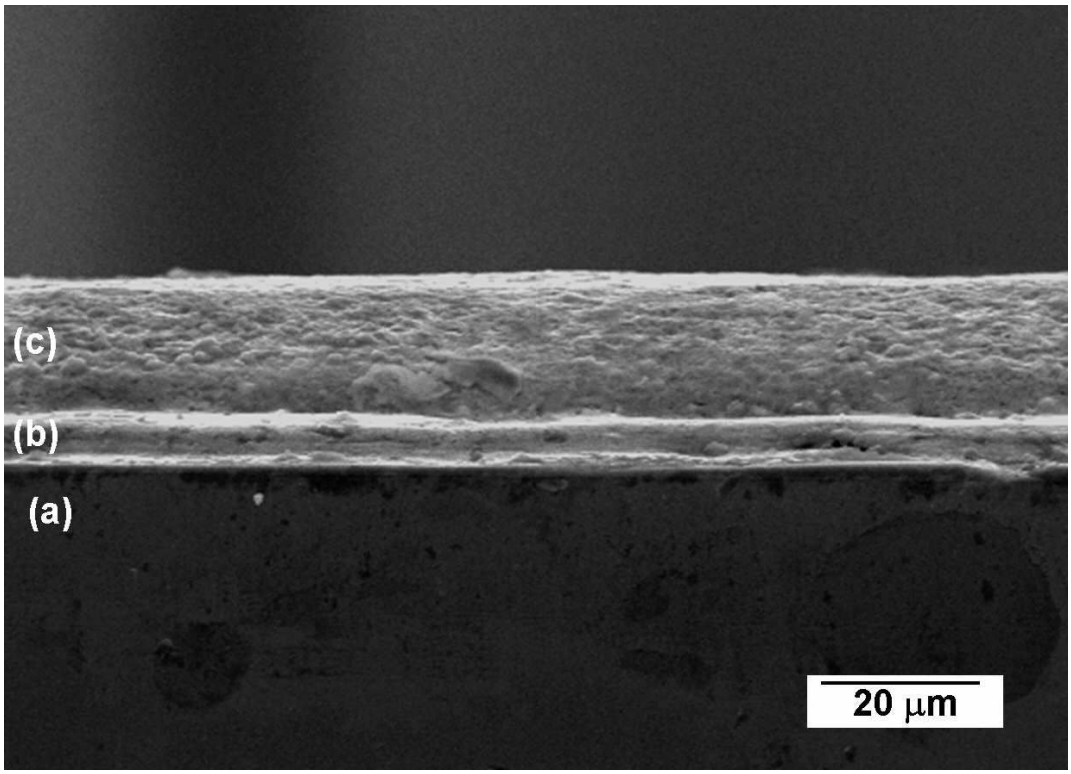
<81> 도 6. 본 발명에 따른 일실시형태의 주파수 변화에 따른 비유전율 및 유전손실값을 측정한 그래프이다((a) 실시예 1,(b) 비교예 1).

도면

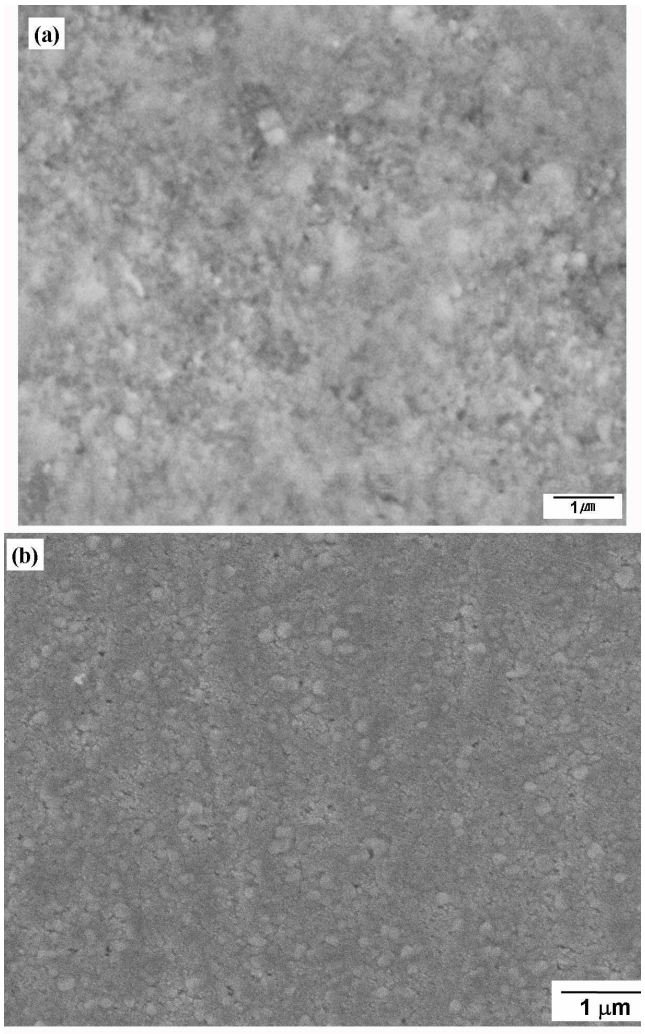
도면1



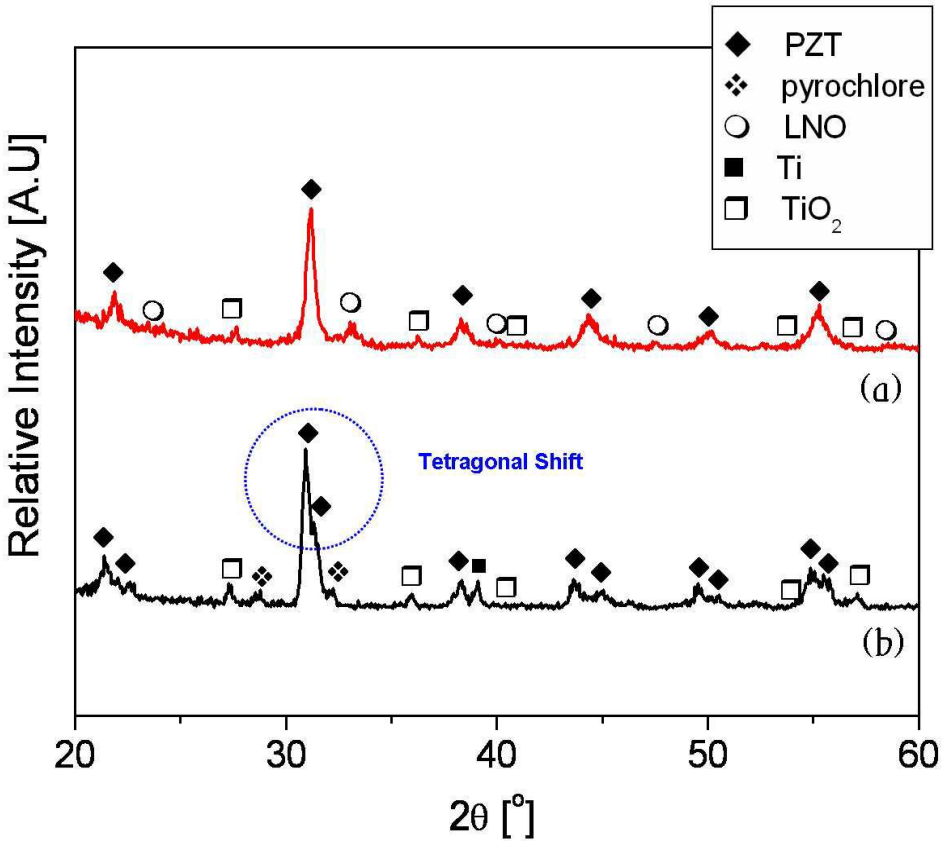
도면2



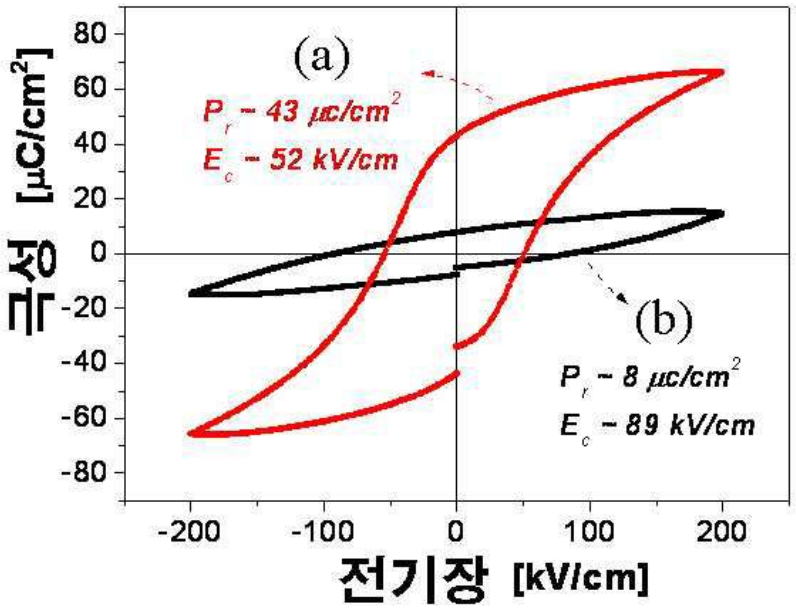
도면3



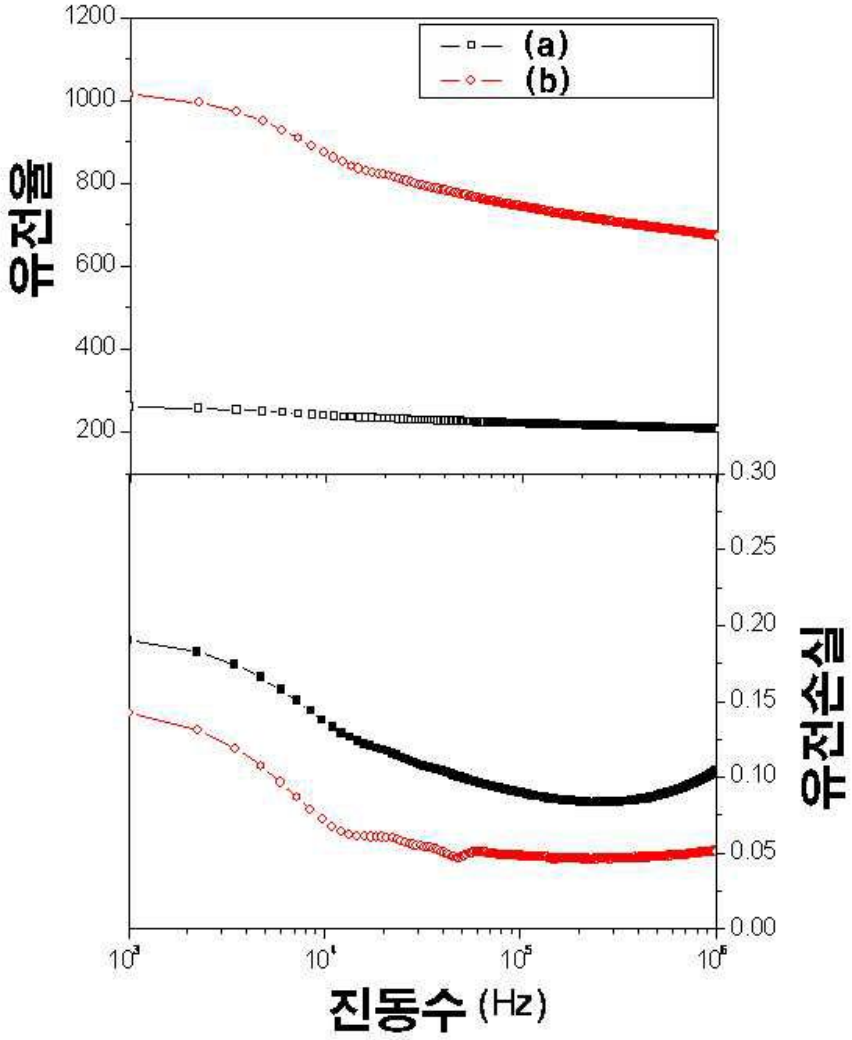
도면4


PZT
pyrochlore
LNO
Ti
TiO2
(a)
(b)
Tetragonal Shift
Relative Intensity [A.U]
20
30
40
50
60
2θ [°]

도면5


(a)
P_r ~ 43 μc/cm^2
E_c ~ 52 kV/cm
(b)
P_r ~ 8 μc/cm^2
E_c ~ 89 kV/cm
분극성 [μC/cm^2]
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-200
-100
0
100
200
전기장 [kV/cm]

도면6


(a)
(b)
유전율
유전손실
진동수 (Hz)
1200
1000
800
600
400
200
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
10³
10⁴
10⁵
10⁶