

Electrical properties of piezoelectric PZT thick film by aerosol deposition method

Ki-Hoon Kim, Kook-Soo Bang*, Dong-Soo Park** and Chan Park†

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

**Department of Advanced Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

***Functional Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 51508, Korea*

(Received October 23, 2015)

(Revised October 26, 2015)

(Accepted November 6, 2015)

Abstract Lead zirconate titanate (PZT) thick films with thickness of 10~20 μm were fabricated on silicon substrate by aerosol deposition method. As-deposited films on silicon were annealed at the temperatures of 700°C. The electrical properties of films deposited by PZT powders were characterized using impedance analyzer and Sawyer-Tower circuit. The PZT powder was prepared by both conventional solid reaction process and sol-gel process. The remanent polarization, coercive field, and dielectric constant of the 10 μm thick film with solid reaction process were 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 30 kV/cm and 1320, respectively. On the other hand, the PZT films by sol-gel process showed a poor dielectric constant of 635. The reason was probably due to the presence of pores produced from organic residue during annealing.

Key words PZT powder, Sol-gel process, Aerosol deposition method, Dielectric constant, Piezoelectric coefficient, Hysteresis loop, Remnant polarization, Coercive field

에어로졸 증착법에 의한 압전 PZT 후막의 전기적 특성

김기훈, 방국수*, 박동수**, 박찬†

부경대학교 재료공학과, 부산, 48547

*부경대학교 신소재시스템공학과, 부산, 48547

**재료연구소 기능성재료그룹, 창원, 51508

(2015년 10월 23일 접수)

(2015년 10월 26일 심사완료)

(2015년 11월 6일 게재확정)

요약 에어로졸 증착법에 의해 실리콘 기판위에 10~20 μm 의 두께를 가진 PZT 후막을 제조한 후 700°C에서 어닐링 처리하였다. PZT 분말에 의해 제조된 막은 임피던스 분석기(impedance analyzer)와 쇼어-타워 서킷(Sawyer-Tower circuit)으로 분석하였다. PZT 분말은 통상적인 고상반응법 및 솔-젤 법으로 준비되었다. 고상반응법으로 만들어진 분말을 사용한 10 μm 두께 PZT 막의 잔류분극, 항전계 및 유전상수는 각각 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 30 kV/cm 그리고 1320이었다. 한편 솔-젤 법으로 제조된 분말을 사용한 경우의 유전상수는 635로 비교적 낮은 값을 나타낸다. 이는 어닐링시 생기는 발생하는 유기물에 의한 기공의 존재 때문이다.

1. 서론

1880년 Pierre Curie 형제에 의해 발견된 압전현상은 1950년대에 이르러 상용화되기 시작하였고, 지금 우리 생활 주변에 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 가스레인지의

착화나 라이터 착화를 비롯하여 산부인과와 내과 병원에서 사용되는 초음파 촬영기, 산업현장의 초음파 검사기, 디젤 자동차의 연료분사 시스템 등 수많은 예를 들 수 있다. 산업이 고도화되고 자동화 및 초정밀화, 지능화됨에 따라 압전 세라믹스의 수요는 급증할 것으로 기대되며, 최근 스마트재료의 개발과 함께 비약적인 발전을 이루고 있으며 가장 대표적인 스마트재료로서 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT)를 들 수 있다. 최근에 전자-기계 복합 부품의 극소화 및 집적화에 대한 요구는 MEMS(Microelectromechanical system)

†Corresponding author

Tel: +82-51-629-6360

Fax: +82-51-629-6353

E-mail: chanpark@pknu.ac.kr

라 불리는 마이크로 디바이스와 마이크로 시스템에 대한 활발한 연구로 이어지고 있다. MEMS 기술을 이용한 센서 및 액추에이터의 제작에 있어서 고감도, 고출력 빠른 응답속도 등의 장점을 가지는 PZT 기반 소자에 대해서 많은 관심이 집중되고 있다[1]. PZT는 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 성질을 가지고 있어 벌크 뿐 아니라 필름형태로 여러 가지 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다[2]. PZT 압전막을 기판 위에 직접화하는 방법으로는 솔-젤(Sol-Gel)법[3], 스퍼터링(Sputtering), 화학 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 펄스 레이저 증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition) 같은 박막 제조법이 있지만 이러한 일반적인 기술들은 증착속도가 느리기 때문에 액추에이터나 센서에 필요한 수십 마이크로미터 이상의 후막제조는 어려운 단점이 있다[4]. 최근 단시간내에 10~100 μm 의 강유전체 후막을 제조할 수 있는 막 증착 기술인 에어로졸 증착법(ADM, Aerosol Deposition Method)이 개발되었다. 이 공정은 1 μm 이하의 박막에서부터 수백 μm 이상의 후막까지 제조가 가능하며 고밀도의 막을 단시간내에 얻을 수 있어서 관심을 많이 모으고 있는 공정법이다[5]. 그러나 증착된 PZT계 막은 분말 미립자의 충돌로 인한 높은 충격 에너지로 인하여 미세구조의 변형과 결함을 가져오며[6], 따라서 에어로졸 증착 후 생성된 막의 구조적 결함을 회복하고 전기적 특성을 향상시키기 위해 적합한 온도에서 어닐링한다. 결론적으로 에어로졸 증착법은 기존의 반도체 기술 및 세라믹 기술의 소재 및 공정상의 한계점을 극복하고 새롭고 다양한 소재의 적용과 응용 소자 및 부품을 제조할 수 있는 차세대 시스템 모듈 제조의 핵심 기반 기술이 될 것이다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 먼저 유기물이 포함되지 않은 PZT 분말을 사용하여 에어로졸 증착법을 통하여 각각 10 μm , 20 μm 의 두께를 가지는 PZT 후막을 제조하였다. 후열처리를 하였고, 막의 상태와 전기적 특성을 관찰하였으며, 열처리한 20 μm 의 PZT 막에서 균열을 확인하였다. 더 두꺼운 PZT 후막을 만들기 위하여 유기물이 포함된 PZT 분말을 만들었고, 에어로졸 증착법으로 20 μm 두께의 균열이 없는 막을 만들었다. 후열처리한 뒤 막의 상태와 전기적 특성을 관찰하였다.

2.1. 고상반응법으로 PZT 분말 제조

유기물이 포함되지 않은 PZT 분말은 PbO와 ZrO₂, TiO₂ 분말을 혼합하여 하소 시켜 만들었다. 연구를 위한

조성으로는 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃를 선택하였다. 사용되어진 원료는 PbO(99.9%, sigma-aldrich Inc.)와 ZrO₂(99%, sigma-aldrich Inc.), TiO₂(99.9% sigma-aldrich Inc.)를 사용하였다. 각 분말의 양은, PbO를 1 mol%, ZrO₂를 0.52 mol%, TiO₂를 0.48 mol%로 하였으며, 균일한 혼합을 위하여 나일론 용기를 이용하여, 10시간 동안 planetary ball milling하였다. 용매로는 에탄올을 사용하였으며, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 함께 넣어 밀링하였다. 이렇게 만든 슬러리에서 볼을 제거한 후 회전증발기(rotary evaporator)에서 에탄올을 증발시켜 건조 시켰다. 이렇게 잘 혼합된 분말을 덮개가 있는 알루미늄 도가니를 사용하여 박스로(box furnace)에서 하소 시켰다.

2.2. 화학반응법으로 PZT 분말 제조

유기물이 포함된 PZT 분말은 솔-젤 법으로 제조하였으며, 분말의 원료로는 아세트산 납삼수화물(lead acetate trihydrate) {Pb(CH₃COO)₂·3H₂O(99.9%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)}와 지르코늄 프로프산화물(zirconium propoxide) {Zr(OC₃H₇)₄(70 wt% in-propanol, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)}, 그리고 타이타늄 프로프산화물(titanium propoxide) {Ti(OC₃H₇)₄(98%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)}를 사용하였다. 아세트산 납삼수화물을 2-메톡시 에틸알콜 (2-methoxyethanol)에 용해시키고 남아 있는 수분을 제거하기 위해서 120°C에서 1시간 동안 교반 시켰다. 반응물들의 빠른 가수분해를 피하기 위해서 아세틸아세톤(acetylacetone)에 의한 킬레이트 화합물과 n-프로펜올(n-propenol)에 지르코늄(Zr)과 타이타늄(Ti) Propoxide를 녹였다. 아세트산 납삼수화물 용액이 실온으로 냉각되면 Zr-Ti 용액과 섞은 뒤, 1시간 동안 교반 시켰다. 솔(Sol)의 가수분해를 위해 물을 [H₂O]/[Pb]=4의 물분율로 넣어준 후에 다시 24시간 동안 교반 시켜서 0.6 M의 농도를 가진 연노란색의 PZT 용액을 얻었다. 이렇게 얻어진 용액을 80°C에서 5시간 말려서 PZT 젤상태의 분말을 만들었다. 건조된 PZT 젤분말을 대기 중에서 승온 속도 5°C/min로 700°C까지 가열하여 열중량 분석법(TGA, Thermogravimetric analysis)과 시차열 분석법(DTA, Differential thermal analysis)를 사용하여 열 분석하였다.

2.3. 막의 제조와 열처리 후의 특성 측정

상온에서 빠른 속도로 PZT 후막을 만들기 위해서 에어로졸 증착법을 사용하였다. Fig. 1은 에어로졸 증착법에 사용된 장비의 모식도이다. 장치를 살펴보면 두 개의 진공 챔버(chamber)가 가스 라인(gas line)으로 연결되어 있다. 고상 반응법으로 만든 PZT 분말로 제조된 후막의 경

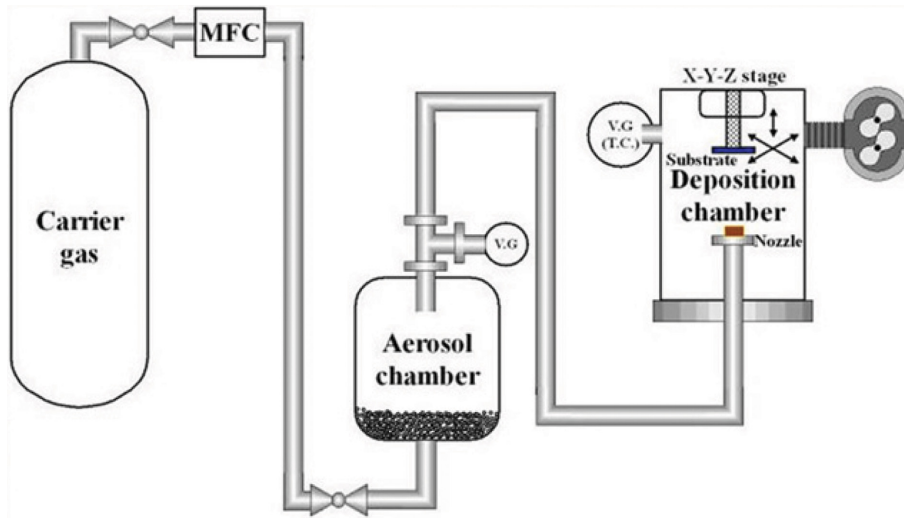


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

우에는 두께가 20 μm 을 넘는 경우에 후열 처리하였을 때는 종래의 고상 반응법을 통한 박막의 경우로서 찢어지는 현상이 뚜렷이 나타나게 되며[7] 또한 기판과 막 사이의 분리가 일어나는 것을 확인하였다[8, 9]. 유기물을 포함한 솔-젤법의 경우 유기물의 양이 증가할수록 증착 속도도 증가한다는 것을 알 수 있으며, 유기물이 포함된 PZT 분말에서 가장 낮은 증착 속도를 보인 450°C에서 열분해 분말조차도 고상 반응법의 분말에 의한 증착 속도보다 10 배 정도 빠른 증착 속도를 보여 주었다[10]. 막의 전기적 특성을 측정하기 위해서 막의 표면에 금속 마스크를 사용하여 스퍼터링으로 1 mm 지름을 가진 원형의 Pt 전극을 증착 시켰다. 유전 상수(dielectric constant)와 유전 손실(dielectric loss tangent)은 impedance analyzer(4294A, Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 1 kHz에서 측정되어졌고 P-E 이력곡선(hysteresis loops)은 Sawyer-Tower measurement circuit(Precision LC, Radiant Technologies Inc., Albuquerque, NM, USA)을 사용하여 값을 얻었다. 막들을 150 kV/cm의 전기장(electric field)를 가하여 120°C에서 20분 동안 분극 시켰다. d_{33} 압전계수(piezoelectric coefficient)는 head(OFV-552, Polytec GMBH, Waldbronn, Germany)와 vibrometer controller (OFV-5000, Polytec GMBH, Waldbronn, Germany)를 사용한 laser doppler vibrometry system으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 잔류 유기물이 포함되지 않은 막의 전기적 특성

20 μm 두께를 가지는 유기물이 포함되지 않은 막은 열

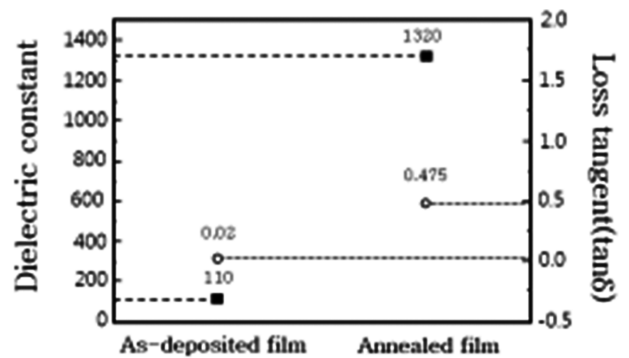


Fig. 2 Dielectric constant and dielectric loss of PZT film using solid reaction processed powders with and without annealing.

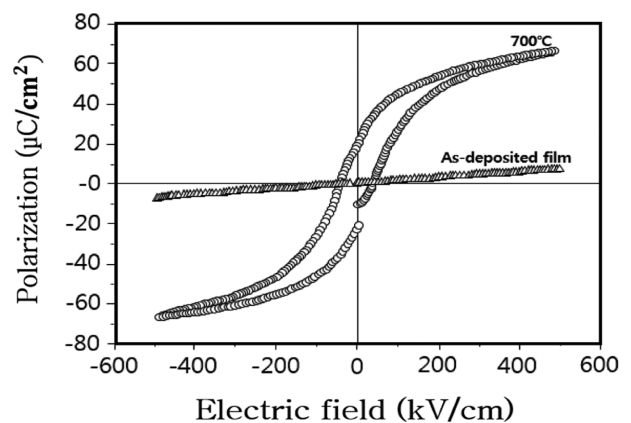


Fig. 3. Polarization hysteresis loops of PZT film using solid reaction processed powders.

처리 시 손상되었으므로, 10 μm 두께의 PZT 막으로 전기적 특성을 측정하였다. Fig. 2는 유기물이 포함되지 않은 막의 유전상수와 유전 손실을 1 MHz 주파수에서 측정한 값이다. 열처리하지 않았을 경우 약 110의 매우 낮은

Table 1
Electrical properties of PZT film

| Organic species | Not contained | | Contained | | |
|--|---------------|-------|-----------|-------|-------|
| | | | 300°C | 350°C | 450°C |
| Powder pyrolysis temperature | | | 300°C | 350°C | 450°C |
| Annealing temperature | Not annealed | 700°C | 700°C | 700°C | 700°C |
| Dielectric constant | 110 | 1320 | 523 | 549 | 635 |
| Loss tangent (tanδ) | 0.02 | 0.475 | 0.08 | 0.022 | 0.02 |
| Remnant polarization ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | 0.1 | 20 | 17 | 17.5 | 22.3 |
| Coercive field (kV/cm) | 8 | 30 | 67 | 53.5 | 48.5 |
| Piezoelectric coefficient d_{33} (pC/N) | | 80 | 35 | 50 | 55 |

유전상수를 가지는데, 막에 존재하는 비정질상과 나노크기의 미세한 결정립들에 의한 결과로 추정된다. 700°C에서 열처리하였을 때의 유전 상수는 1320으로 12배 가까이 상승하였다. 열처리 전후의 PZT 막에 대한 P-E 이력곡선은 일반적인 Sawyer-Tower 회로와 100 Hz의 교류전원을 사용하여 측정된 후 Fig. 3에 나타내었다. P-E 이력곡선으로부터 잔류 분극(Pr), 항전계(Ec)등의 강유전 특성을 얻을 수 있었으며 Table 1에 나타내었다. 열처리 전의 증착 막에서는 이력이 거의 발생하지 않았으며, 전기장과 분극 사이에 선형적인 관계를 나타냈다. 이러한 유형의 곡선은 자발 분극이 없는 상유전상(paraelectric phase)에서 관찰되는 것으로서, 막 내부의 대다수를 차지하고 있는 비정질상에 의해 강유전 특성을 띠지 못하고 상유전상의 거동을 나타내는 것으로 생각된다. 막을 열처리하였을 때 전형적인 강유전체의 특성을 나타내는 이력곡선이 나타나는 이유는, 이미 알려진 대로 잔류분극과 같은 강유전특성이 막의 결정성 및 입장 크기에 의존하기 때문이다. 막이 열처리되면서 결정화도가 높아지고, 그래서 강유전특성이 높게 나타나는 것으로 보인다.

3.2. 유기물이 포함된 막의 전기적 특성

300°C, 350°C, 450°C에서 각각 열분해 된 PZT 분말로

증착시킨 20 μm 두께의 막들의 열처리 전후 전기적 특성을 관찰하였다. Fig. 4(a)는 열분해 온도에 따른 막들을 700°C에서 열처리하였을 때와, 하지 않았을 때의 유전 상수와 유전 손실을 보여준다. 유전상수는 열분해 온도가 높아질수록 약간씩 증가하였다. 450°C에서 열분해 된 분말의 유전상수 값이 635로 가장 높았고 이것은 유기물이 들어 있지 않은 10 μm 의 PZT막보다는 약간 낮은 수치이다. 하지만 스크린 프린팅으로 증착시킨 후막에 비교하면 높은 값이었다. 유전 손실은 0.02~0.08의 범위로 열분해 온도가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다.

P-E 이력곡선은 Fig. 5(a)에서 보여준다. 모든 P-E 이력곡선은 300 kV/cm의 전기장을 가한 상태에서 얻어졌다. Fig. 5(b)는 열분해 온도에 따른 잔류분극(Pr)과 항전계(Ec)를 나타낸다. 분말의 열분해 온도가 증가하면, Pr이 증가하고 Ec가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로, 막 내부의 기공은 막의 압전특성을 나쁘게 하여 낮은 Pr 값과 높은 Ec를 가져온다[11]. 유전 상수와 마찬가지로 가장 기공도가 낮은 450°C에서 열분해 된 분말로 증착된 막에서 가장 큰 Pr 값인 22.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 가장 낮은 Ec 값인 48.5 kV/cm가 관찰되었다. 솔-젤 법에 주로 사용되는 열처리 온도는 500~700°C이며, 이는 PZT 막을 완전히 치밀화 시키기에는 낮은 온도이다. 따라서 이 공정에 의해 제조된 후막은 대부분 기공을 많이 포함하고 있는 치

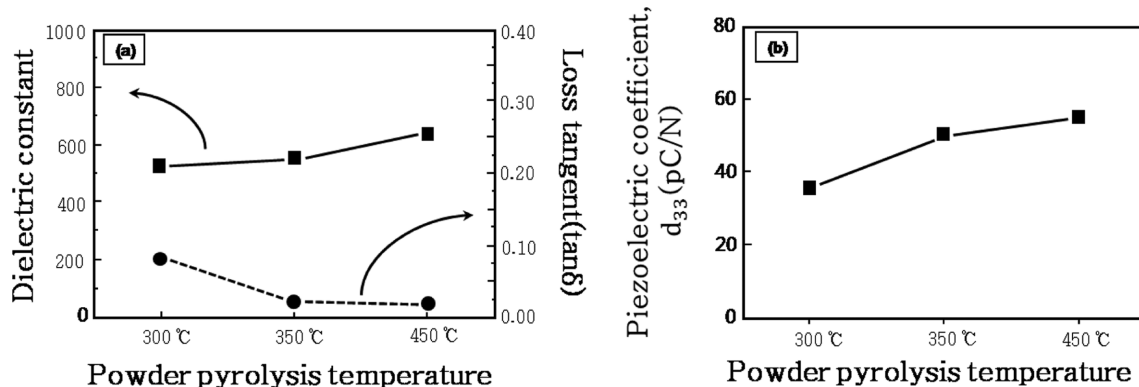


Fig. 4. a) Dielectric constant and dielectric loss of PZT film and b) Piezoelectric d_{33} coefficient of PZT film at different pyrolysis temperatures.

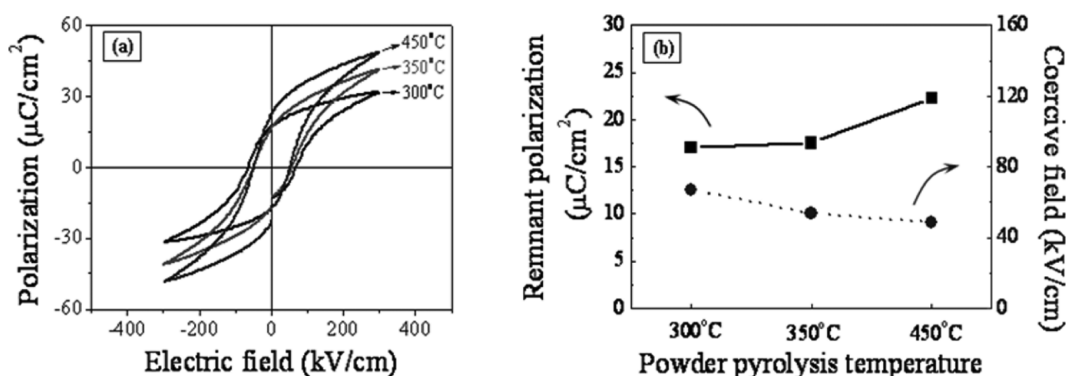


Fig. 5. a) Polarization-electric field curves and b) Remnant polarization and Coercive field of PZT film at different pyrolysis temperatures.

밀하지 못한 구조를 보이며, 이에 따라 벌크 세라믹보다 낮은 전기적, 기계적 특성을 나타낸다[12]. 분말의 열분해 온도에 따른 압전 계수(d_{33})는 Fig. 4(b)에서 보여준다. 열처리 후 막들의 압전 계수는 열분해 온도가 높을수록 증가했으며, 막의 입자크기나 조성이 거의 유사하다는 사실을 고려할 때 이러한 결과는 막 내부의 기공도 차이인 것으로 판단된다. 450°C에서 열분해 한 분말로 증착시킨 막에서 가장 높은 값인 55 pC/N을 얻었다. 비록 기관과의 결합 응력과 작은 결정 크기 때문에 PZT 벌크 세라믹과 비교하면 낮은 d_{33} 값이지만, 후막공정인 하이브리드 솔-젤법에서 알려진 값과 비교할 수 있다[13]. 450°C에서 열분해 된 분말을 사용한 막의 전기적 특성을 하이브리드 솔-젤법이나 스크린프린팅으로 만들어진 후막과 비교하면, 더 나은 것을 알 수 있는데, 이는 에어로졸 증착법으로 만든 PZT 후막이 더 치밀하고 기공도가 낮다는 것을 의미한다[14]. 또한 막의 밀도는 원료분말의 유기물의 양을 미세하게 조절함으로써 더 개선될 여지가 있다.

4. 결 론

잔류 유기물이 없는 PZT 후막은 10 μm의 두께에서 후열처리하였으며, 막의 미세구조와 전기적 특성을 관찰하였다. 유기물이 포함되지 않은 막의 유전상수와 유전 손실을 1 MHz 주파수에서 측정한 값으로 열처리하지 않았을 경우 약 110의 매우 낮은 유전상수를 가지는데, 막에 존재하는 비정질상과 나노크기의 미세한 결정립들에 의한 결과로 추정된다. 700°C에서 열처리하였을 때의 유전상수는 1320으로 12배 가까이 상승하였다.

솔-젤 법에 의하여 제조된 20 μm의 두께를 가지는 PZT 후막에서는 450°C에서 열분해한 경우에 PZT 후막이 가장 밀도가 높고 기공도가 낮았다. 솔-젤 법에 주로 사용되는 열처리 온도는 500~700°C이며, PZT 막을 완전히 치밀화 시키기에는 낮은 온도이다. 따라서 이 공정에 의

해 제조된 후막은 대부분 기공을 많이 포함하고 있는 치밀하지 못한 구조를 보이나, 비교적 높은 전기적 특성을 보였다. 잔류 분극(Pr)이 22.3 μC/cm²였으며, 유전상수가 635, 압전계수(d_{33})가 55 pC/N으로 측정되었으며, 전통적인 PZT 후막 제조 기술인 스크린 프린팅과 하이브리드 솔-젤법의 이미 알려진 자료들과 비교하여 특성이 좋을 수 있다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의 연구비(2015년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] R.A. Dorey and R.W. Whatmore, "Electroceramic thick film fabrication for MEMS", *J. Electroceram.* 12 (2004) 19.
- [2] G.H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: History and technology", *J. Amer. Cera. Soc.* 84 (1999) 797.
- [3] J.H. Kim, J.H. Hwang, T.Y. Lim and S.H. Kim, "Fabrication and properties of superhydrophobic SiO₂ thin film by sol-gel method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 277.
- [4] N. Setter, "Electroceramics: Looking ahead", *J. Euro. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1279.
- [5] J. Akedo and M. Lebedev, "Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate thick films deposited by aerosol deposition method", *Japan J. Appl. Phys.* 38 (1999) 5397.
- [6] J.J. Choi, J.H. Jang, B.D. Hahn, D.S. Park, W.H. Yoon, J.H. Ryu and C. Park, "Preparation of highly dense PZN-PZT thick films by the aerosol deposition method using excess PbO powder", *J. Amer. Cera. Soc.* 90 (2007) 3389.
- [7] A.G. Evans and J.W. Hutchinson, "The thermomechanical integrity of thin films and multilayers", *Acta Metall.*

- et Mater. 43 (1995) 2507.
- [8] K.H. Kim, K.S. Bang and C. Park “Fabrication of piezoelectric PZT film by aerosol deposition method”, J. Ocean Eng. Tech. 27 (2013) 95.
- [9] Y. Park, J.K. Lee, I. Chung and J.Y. Lee, “Delamination behavior of Pt in a $\text{SiO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{Pt}$ ferroelectric thin-film capacitor”, J. Appl. Phys. 89 (2001) 2327.
- [10] J.H. Park, K.S. Bang and C. Park, “Fabrication of piezoelectric PZT thick film by sol-gel process”, J. Ocean. Eng. Tech. 29 (2014) 94.
- [11] Q. Zhang, S. Corkovic, C. Shaw, Z. Huang and R.W. Whatmore, “Effect of porosity on the ferroelectrical properties of sol-gel prepared lead zirconate thin films”, Thin Solid Films 488 (2005) 258.
- [12] A.L. Khilkin, V.K. Yarmarkin, A. Wu, M. Avdeev, P.M. Vilarinbo and J. Baptista, “PZT-based piezoelectric composites via modified sol-gel route”, J. Euro. Ceram. Soc. 21 (2001) 1535.
- [13] R.A. Dorey and R.W. Whatmore, “Electrical properties of high density PZT and PMN-PT/PZT thick films produced using ComFi technology”, J. Euro. Ceram. Soc. 24 (2004) 1091.
- [14] R.A. Dorey, R.W. Whatmore, S.P. Beeby, R.N. Torah and N.M. White, “Screen printed PZT composite thick films”, Inter. Ferroelec. 63 (2004) 89.