

Effect of PZN addition on microstructure of PZT thick films by aerosol deposition process

Joo-Hee Jang, Yoon-Soo Park, Dong-Soo Park* and Chan Park†

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

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

(Received December 11, 2017)

(Revised December 27, 2017)

(Accepted January 6, 2018)

Abstract Lead zinc niobate (PZN) added lead zirconate titanate (PZT) thick films with thickness of 5~10 μm were fabricated on silicon and sapphire substrates using aerosol deposition method. The contents of PZN were varied from 0 %, 20 % and 40 %. The initial particles (PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT) had irregular shape and submicron sizes. The as-deposited film had fairly dense microstructure without any crack, and showed only a perovskite single phase formed with nano-sized grains. The as-deposited films on silicon were annealed at the temperatures of 700°C, and the films deposited on sapphire were annealed at 900°C in the electrical furnace. The effects of PZN addition on the microstructural evolution were observed using by FE-SEM and HR-TEM.

Key words PZN, PZT, Aerosol-deposition process, FE-SEM, HR-TEM.

에어로졸 증착법에 의한 PZT 후막의 미세구조에 미치는 PZN 첨가의 영향

장주희, 박윤수, 박동수*, 박찬†

부경대학교 재료공학과, 부산, 48547

*재료연구소 기능성재료그룹, 창원, 51508

(2017년 12월 11일 접수)

(2017년 12월 27일 심사완료)

(2018년 1월 6일 게재확정)

요약 에어로졸 증착법에 의해서 상온에서 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 5~10 μm 두께의 PZT-PZN(0 %, 20 %, 40 %) 복합체의 막을 실리콘/사파이어 기판위에서 제조하였다. 에어로졸 증착에 사용된 PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT 초기분말입자는 불규칙한 형상을 가지고 있으며 submicron 크기임을 확인하였다. 증착된 막은 어떠한 뜯김이나 기공도 없는 치밀한 막임을 확인하였고 나노크기의 입자를 가진 페로브스카이트 단상이었다. 실리콘기판 및 사파이어 기판위에서 증착된 막은 전기로에서 700°C 및 900°C에서 각각 어닐링처리 하였으며 PZT에 40%의 PZN이 첨가된 조성의 막의 경우 pyrochlore의 2차상이 형성되었다. 미세구조에 미치는 PZN 첨가의 영향을 관찰하기 위해 FE-SEM 및 HR-TEM이 사용되었다.

1. 서론

대표적인 압전재료인 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT로 표기)는 강유전성, 압전성, 전기광학성 등의 다양한 성질을 가지고 있어 벌크뿐 아니라 필름형태로 여러 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다[1]. 그리고 PZT는 그 기본적인 전기적 특성을 최대화하기 위해 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 와 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 와 같은 $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 구조를 가진 완화형 강유전체와의

고용체 형태로 제조하므로 유전특성 뿐만 아니라 압전특성을 향상시킬 수 있다. 완화형 강유전체 중에서 단결정 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PZN]은 다른 물질에 비해 넓은 온도 범위에서의 우수한 유전특성, 전기광학 효과, 그리고 높은 전왜 효과로 각광받고 있다[2]. 그러나 PZN은 페로브스카이트 상안정성이 낮기 때문에 순수한 PZN계 물질로는 제조되지 못하고 PZT, PT, PZ와 함께 복합 페로브스카이트 화합물로 제조하여 순수한 페로브스카이트상을 얻을 수 있으며 열역학적으로 안정화 된다고 알려져 있다[3]. 전기적 특성이 뛰어난 PZN과 상안정성이 높은 PZT가 고용된 PZN-PZT는 페로브스카이트상이 안정하

†Corresponding author

E-mail: chanpark@pknu.ac.kr

며 뛰어난 압전특성을 나타낸다. 또한 PZN-PZT 고용체에서 PZT의 함량이 높아질수록 상안정성이 향상된다고 보고되었다[4]. Fan[5] 등은 $0.125\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.875(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 에 $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 의 glass frit을 첨가한 경우, 소결 초기 및 중기단계에서 액상이 형성되어 소결을 촉진시키며 pyrochlore 상의 생성을 억제하는 것을 보고하였다. 그러나 소결 말기 단계에는 첨가한 원소중 Pb^{2+} 는 A-site에 그리고 B^{3+} 는 B-site에 치환되어 들어감으로써 특성에 영향을 미치고 과잉의 $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 는 입계에 유리질 상태로 석출되어 유전 및 압전특성을 감소시키는 것으로 설명하였다. 또한 과잉 PbO 를 첨가하는 방법에 의해 소결과정 중 PbO 의 휘발을 보상에 줄 뿐만 아니라 용융온도가 낮은 PbO 가 PZT의 소결온도를 낮추는 역할을 하고 소결체의 미세구조를 제어할 수 있다고 보고된 바 있다[6]. 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 수 있으며 앞으로 이 기술의 활용도에 따라 가까운 미래에 하이테크 제품을 뒷받침 해줄 매우 중요한 제조 프로세스가 될 것이다[7-11].

2. 실험 방법

에어로졸 증착법은 충격고화 현상을 이용하여 상온에서 세라믹 막을 제조하는 획기적인 성막기술이다. 건조한 미립자의 세라믹 원료가 들어있는 에어로졸 챔버는 진동교반을 주어 일정량의 분말이 에어로졸(세라믹 미립자와 기체와의 혼합체)화 될 수 있도록 했으며 진공 펌프를 써서 두 챔버 안을 감압분위기(50 kPa 진후)를 만

든 후 고압의 에어로졸 챔버에서 저압의 데포지션 챔버로 유동하는 가스와 함께 분말의 흐름이 가속화 될 수 있도록 하였다. 슬릿형태의 노즐을 통해 데포지션 챔버에 장착되어 있는 기관상에 에어로졸을 분사시켜 세라믹 막을 형성하는 원리이다. 가스 반송에 의해 가속화된 원료 입자의 운동에너지가 기관과 입자, 입자끼리의 결합을 실현한다. Fig. 1은 본 실험의 전체 공정을 나타내고 있다. 사용되어진 물질은 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [PZT], $0.2\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ [2PZN-8PZT], $0.4\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ [4PZN-6PZT]이다.

2.1. 과립분말 준비

원료분말은 PbO , ZnO , Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 (all 99.9% purity, Aldrich Co., Milwaukee, WI)을 사용하였다. 상기된 원료분말을 칭량하여 용매인 에탄올을 나일론 광구병에 넣고 직경 5 mm의 지르코니아 ball을 이용하여 9 시간 동안 습식 ball milling하였다. 혼합된 분말의 slurry는 150°C 에서 건조되었으며 상형성을 위해 일반 박스 전기로에서 850°C 에서 4시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 부분적으로 딱딱할 뿐만 아니라 적절한 크기의 submicron 크기의 입자로 만들어 주기 위해 48시간 동안 습식 ball milling하였고 건조하였다.

2.2. 에어로졸증착공정

Fig. 2은 본 연구에서 사용 되어진 에어로졸 증착 장비의 개략도이다. 준비된 분말을 에어로졸 챔버에 봉입하였고 데포지션 챔버에 막이 증착될 기관을 장착하였다. 기관 준비 시 사파이어의 경우 스크린 프린팅을 이용하여 Ag-Pd의 하부전극을 코팅시켰다. 분말의 미립자는 진동 교반 장치가 설치되어 있는 에어로졸 챔버 내에서 유동하는 가스와 혼합하여 에어로졸화 되며 양쪽 챔버의 내압 차에 의해 생기는 10 L/min 유속의 가스 흐름에 의해 데포지션 챔버로 이동하고, $5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 크기의 직사각형 형태의 노즐을 통과하여 기관에 충돌하였다. 데포지션 챔버에 연결된 진공펌프에 의해 증착 공정중에 에어로졸 챔버와 데포지션 챔버는 각각 600 Torr, 1 Torr 이하의 진공으로 유지되었다. 가스는 산소가스가 사용되었고 기관과 노즐과의 거리는 5 mm였다. 본 연구에서 에어로졸 증착된 막의 면적은 $5 \times 12 \text{ mm}^2$ 이다. 막은 분당 $6 \mu\text{m}$ 두께의 증착속도로 형성되었다. 에어로졸 증착 시 모든 조건은 Table 1에 정리하였다.

2.3. 막의 열처리

에어로졸 증착은 단시간에 수많은 분말들이 기관에 충

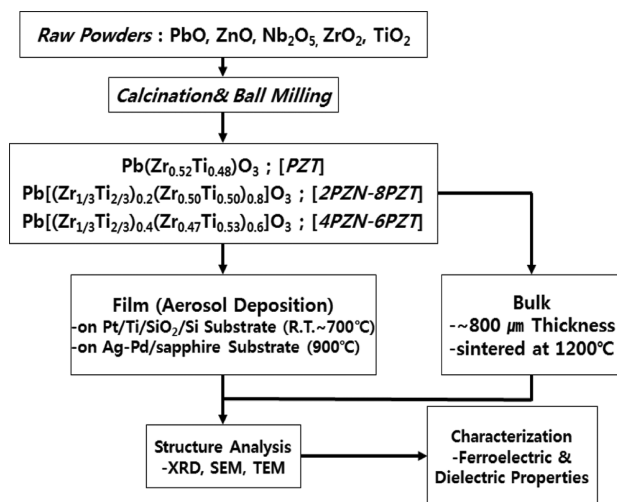


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

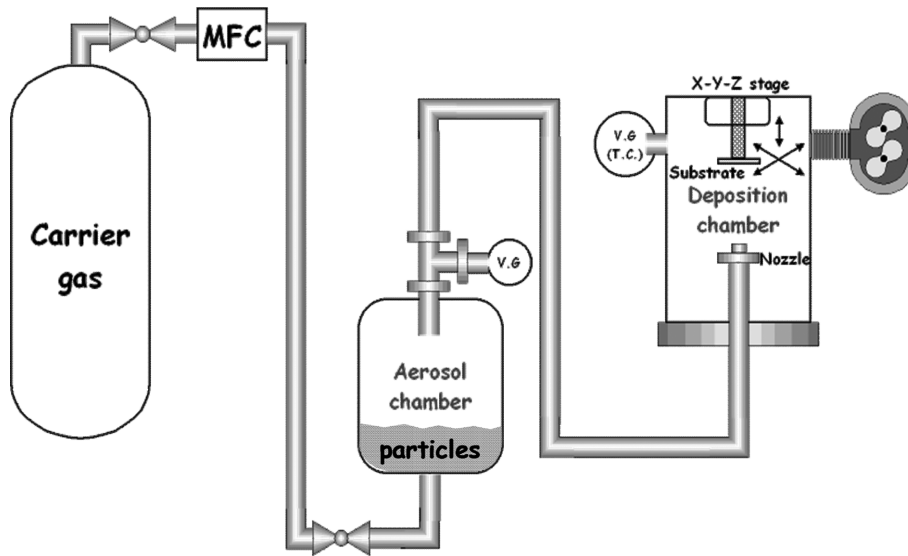


Fig. 2. Schematic diagram of aerosol deposition apparatus.

Table 1
Experimental conditions for PZN-PZT deposition

Pressure in depositon chamber	0.05~0.3 kPa
Pressure in aerosol chamber	10~80 kPa
distance between the nozzle and the mask	5 mm
Orifice size of nozzle	5 mm × 0.5 mm
Substrate temperature	room temperature
Average particle size	1 μm
Structure	perovskite

돌하는 것이기 때문에 증착된 막은 높은 충격에너지로 인한 응력이 걸린다. 뿐만 아니라 기판과 입자, 입자와 입자간의 강한 충돌로 인해 부분적 상분해가 일어나기 때문에 잔류응력도 없애고 상을 재형성시키기 위해 막이 증착된 기판은 1시간 동안 일반 박스 전기로에서 어닐링 하였다. 이때 PbO 휘발에 의한 구조결함을 막기 위해 $PbZrO_3$ 의 분위기 분말을 막이 증착된 기판 주위로 흩어 뿌렸으며 뚜껑으로 덮어 막내부에서 외부로 Pb가 급격하게 휘발되는 것을 막았다. 기판의 종류에 따라 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 증착한 막은 500°C, 700°C 온도에서 어닐링하였으며 Ag-Pd/사파이어 기판에 증착한 막은 900°C에서 어닐링 하였다.

2.4. 상분석 및 미세구조 분석

에어로졸 증착 전 초기 분말과 증착된 막 및 열처리한 막은 조성 및 상변화를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D-MAX 2200, Rigaku Co., Tokyo, Japan)을 하였다. 주사전자현미경(SEM, JSM-6700F, FEOL Co., Tokyo, Japan)과 고성능 투과전자현미경(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL Co., Tokyo, Japan)을 이용하여 열처리 전

후 막의 단면, 측면의 미세조직을 관찰하였으며 결정학을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3(a)~(c)는 에어로졸 증착에 사용된 PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT 초기분말의 주사전자현미경의 사진이다. 관찰된 입자는 불규칙한 형상을 가지고 있으며 submicron 크기임을 확인하였다. Fig. 3(d)는 세가지 조성 분말의 X-선 회절분석을 통한 상분석 결과이다. 초기 분말은 pyrochlore 상이나 다른 2차상도 없는 안정한 페로브스카이트 상임을 확인하였다.

에어로졸 증착법을 통하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 8.5 μm 두께의 2PZN-8PZT 막을 제조하였다. Fig. 4(a)는 에어로졸 증착된 막의 단면을 전계방사 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진이다. 에어로졸 증착된 막은 어떠한 뜯김이나 기공도 없는 치밀한 막임을 확인하였다.

Fig. 4(b)는 고성능 투과전자현미경을 사용하여 막의 미세구조를 관찰하였으며 SAD 패턴을 통해 국부적인 영역을 상분석한 결과이다. 증착된 막은 20~30 nm의 미세한 결정상들과 비정질상으로 이루어졌으며, 막 내 입자들의 크기가 에어로졸 증착 전 초기 분말의 입자크기(Fig. 3(b))와 비교해 볼 때 매우 작은 것으로 보아 에어로졸 증착 시 출발 분말 입자들이 작은 크기의 입자로 파괴되면서 막이 형성되었음을 알 수 있다. 에어로졸 증착 시 가속화된 입자가 기판과 입자에 충돌하면서 받는 파괴에너지로부터 분말 입자는 고에너지가 가해진다. 이에 따라 입자가 작아지고 입자의 결정성을 잃으면서 비정질상으로 형성된 것으로 보이며, 이러한 현상은 기계

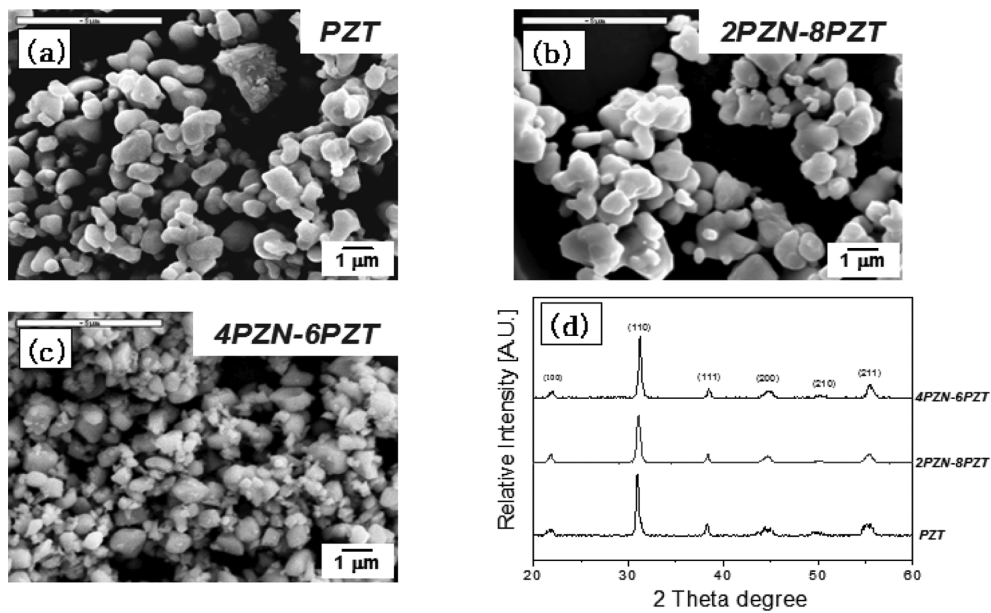


Fig. 3. SEM image of powder; (a) PZT, (b) 2PZN-8PZT, (c) 4PZN-6PZT and (d) XRD patterns of powder PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT used for aerosol deposition.

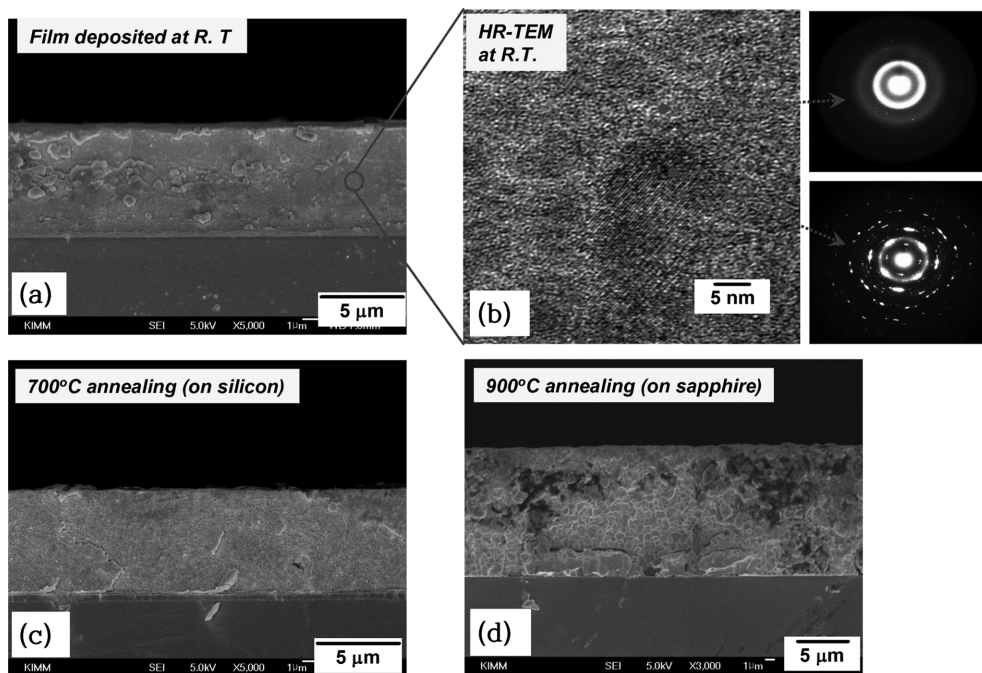


Fig. 4. FE-SEM micrographs showing cross-sectional view of 2PZN-8PZT films (a) As-deposited film (b) TEM micrograph and SAD patterns of the indicated areas of aerosol deposited 2PZN-8PZT film (c) film annealed at 700°C (d) film annealed at 900°C.

적인 밀링을 통해 마이크론 크기의 PZT 분말에 높은 에너지를 가했을 경우, 분말 입자가 나노 크기로 작아지고, 비정질화 된다는 보고와 유사하다[12]. Fig. 4(c), (d)는 증착된 막을 각각 700°C, 900°C 온도에서 어닐링한 후, 전계방사 주사현미경을 통해서 본 단면 사진이다. 어닐링 이후에도 막이 뜯기거나 깨어지지 않았으며 기관과 막의 뛰어난 접합성을 보여주었다.

Fig. 5은 에어로졸 증착막과 어닐링한 막의 결정성을 알아보기 위한 X-선 회절분석한 결과이다. 증착된 막은 페로브스카이트 단상을 나타낸다는 것을 알 수 있지만 초기분말의 경우(Fig. 3(d))보다 피크의 강도가 낮으며 피크 폭도 넓었다. 이것은 Fig. 4(b)의 TEM 사진을 보아서 알 수 있듯이 에어로졸 증착 당시 가속화된 분말 입자와 기관과의 충돌, 입자 상호간의 충돌로 인한 파괴

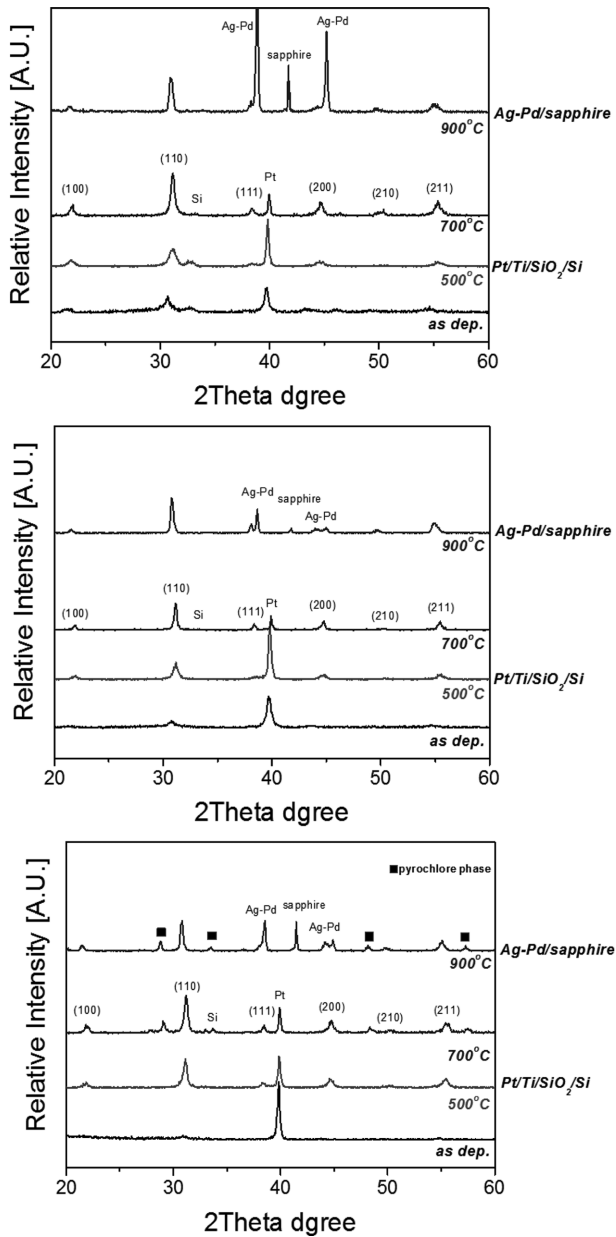


Fig. 5. XRD phase analysis results; (a) PZT films, (b) 2PZN-8PZT films, (c) 4PZN-6PZT films.

에너지로 입자의 크기가 작아지고 구조의 결합으로 인해 막의 결정성이 낮아졌기 때문이다. 그러나 증착된 막을 500°C, 700°C, 900°C의 높은 온도까지 어닐링 하였을 때 출발 분말의 X-선회절분석한 결과와 같이 피크의 강도가 높아지고 폭이 좁아지는 것을 확인하였다. 이것은 열처리 과정에서 에어로졸 증착 시 파괴되었던 결정성의 회복과 입자의 성장을 가져왔기 때문이다. 그러나 4PZN-6PZT 조성의 경우 700°C, 900°C 온도에서 어닐링한 막은 같은 조성의 벌크 세라믹에서도 확인되지 않았던 pyrochlore 상이 형성되었는데 이것은 4PZN-6PZT 조성이 상대적으로 페로브스카이트상 안정성이 낮고 동일한 조성의 벌크 세라믹에 비해서 표면적이 넓기 때문에

PbO 휘발 정도가 높았기 때문에 PbO 부족의 pyrochlore 상인 것으로 추측된다. Fig. 6(a)~(c)는 PZT 조성의 에어로졸 증착된 막과 700°C, 900°C에서 각각 열처리한 막의 표면을 주사전자현미경을 통해 미세구조를 관찰한 사진이고 Fig. 6(d), (e)는 같은 조성의 분말을 1200°C에서 소결한 벌크 시편의 미세구조를 관찰한 사진이다. 결정립도 매우 작고 비정질상과 혼재되었던 에어로졸 증착막이 700°C, 900°C로 어닐링 온도가 증가하면서 입자가 크게 성장하였음을 볼 수 있다. 700°C, 900°C에서 어닐링된 막의 측정된 입자크기는 각각 100 nm, 500 nm이었다. 그리고 1200°C에서 소결된 벌크시편의 경우 입자크기는 12.08 μm 이었고 PZN이 첨가된 다른 조성에 비해 기공이 많고 치밀하지 못한 미세구조를 확인하였다. 이것은 소결 시 입자가 급격히 성장하기 때문으로 기공이 입자 중앙부에 갇혀진 Fig. 6(e)의 사진을 통해서도 확인해볼 수 있다.

Fig. 7은 2PZN-8PZT 조성의 에어로졸 증착된 막과 열처리한 막 그리고 벌크시편의 표면을 주사전자현미경을 통해 미세구조를 관찰한 사진이다. 막의 경우 700°C에서 900°C로 어닐링 온도를 증가시켰더니 크게 입자가 성장하였고 700°C, 900°C에서 어닐링된 막의 입자크기는 각각 76 nm, 910 nm이었다. 900°C에서 열처리한 막의 입자크기는 PZT보다 약 2배였다. 그리고 1200°C에서 소결된 벌크시편의 입자크기는 2.8 μm 이었다. Fig. 8은 4PZN-6PZT 조성의 에어로졸 증착된 막과 열처리한 막 그리고 벌크시편의 표면을 주사전자현미경을 통해 미세구조를 관찰한 사진이다. 이조성도 다른 두 조성과 동일하게 에어로졸 증착한 막을 700°C에서 900°C로 어닐링 온도를 높였더니 입자가 크게 성장하였음을 볼 수 있으며 700°C, 900°C의 온도에서 어닐링한 막의 입자크기는 각각 58 nm이고 430 nm이었으며 1200°C에서 소결한 벌크시편의 경우 3.3 μm 이었다. 그러나 상기된 바와 같이 700°C, 900°C의 온도에서 열처리한 막을 X-선 회절 분석을 통해 상분석한 결과 pyrochlore 상이 발견되었는데 900°C 온도에서 열처리한 막의 표면 미세구조를 관찰하면서 pyrochlore 상이 부분적으로 혼재되어 있음을 눈으로 재확인할 수 있었다(Fig. 8(c)).

4. 결 론

본 연구에서는 에어로졸 증착법에 의해서 상온에서 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 5~10 μm 두께의 PZT-PZN(0%, 20%, 40%) 복합체의 막을 실리콘/사파이어 기판위에서 제조하였다. 에어로졸 증착에 사용된 PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT 초기분말입자는 불규칙한 형상을 가지고 있으며 submicron 크기임을 확인하였다. 증착된 막은 어떠한 뜰

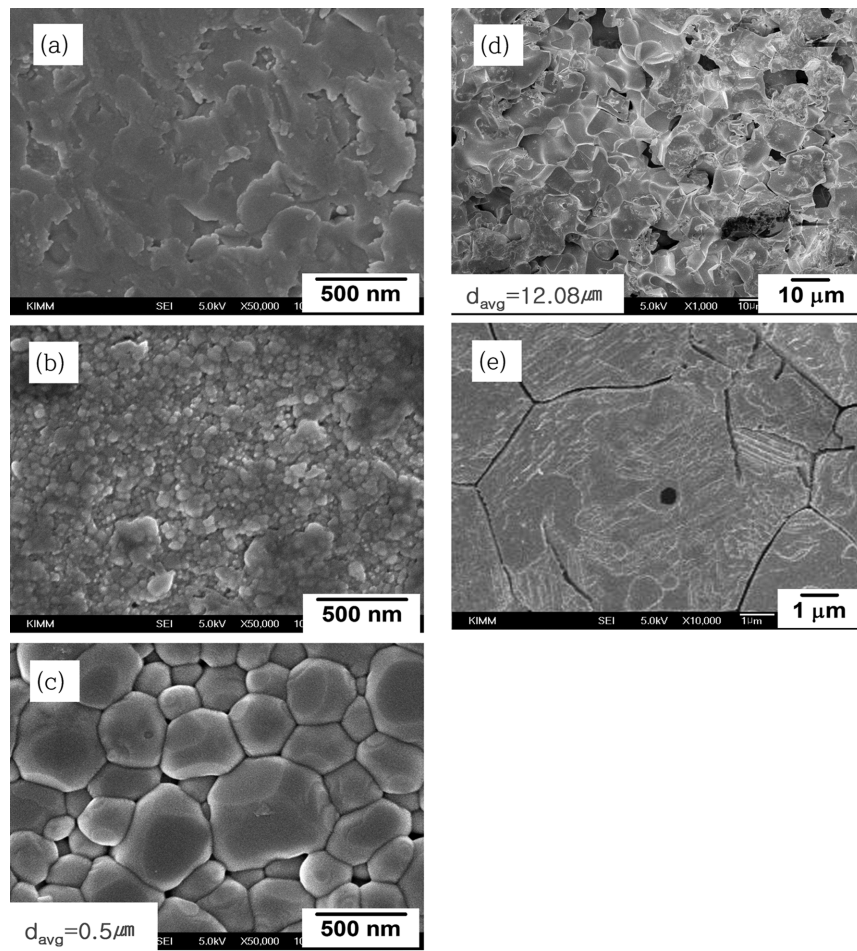


Fig. 6. FE-SEM micrographs of the PZT films; (a) as-deposited, (b) annealed at 700°C, (c) annealed at 900°C, (d), (e) sintered bulk ceramic at 1200°C.

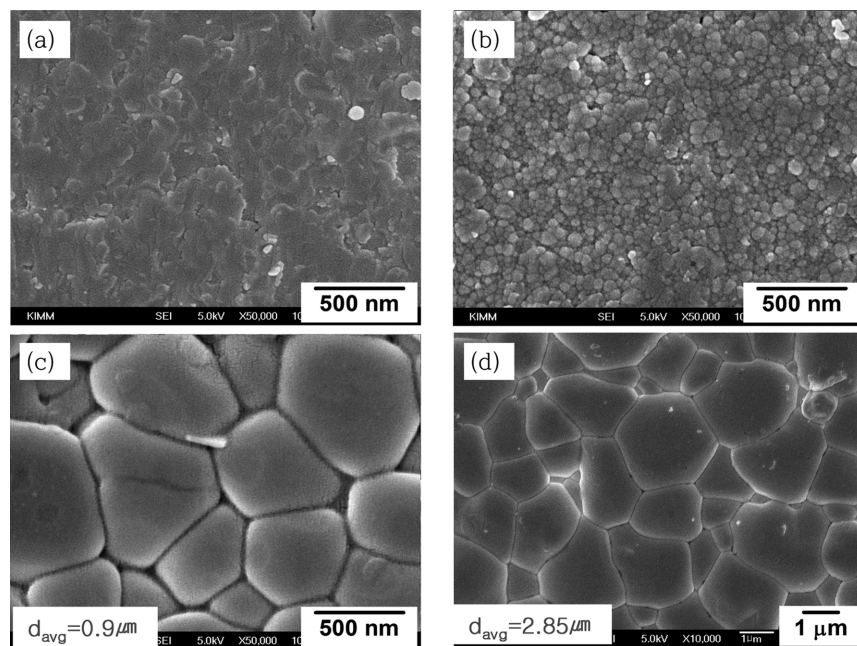


Fig. 7. FE-SEM micrographs of the 2PZN-8PZT films; (a) as-deposited, (b) annealed at 700°C, (c) annealed at 900°C, (d) sintered bulk ceramic at 1200°C.

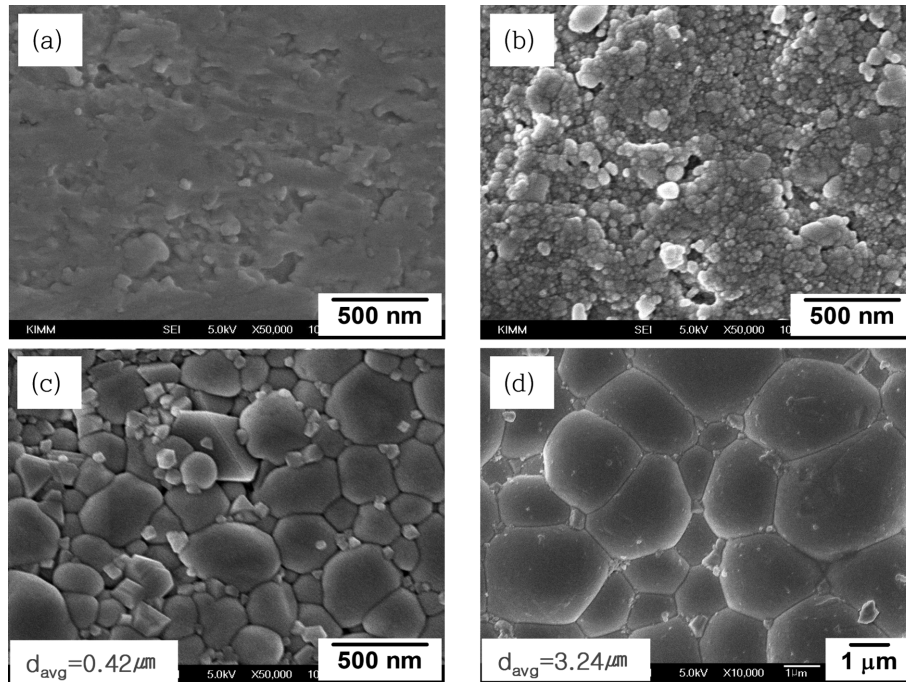


Fig. 8. FE-SEM micrographs of the 4PZN-6PZT films; (a) as-deposited, (b) annealed at 700°C, (c) annealed at 900°C, (d) sintered bulk ceramic at 1200°C.

김이나 기공도 없는 치밀한 막임을 확인하였고 나노크기의 입자를 가진 페로브스카이트 단상이었다. 실리콘기판 및 사파이어 기판위에서 증착된 막은 전기로에서 700°C 및 900°C에서 각각 어닐링처리 하였으며 모든 조성에서 동일하게 에어로졸 증착한 막의 어닐링온도증가에 따라 입자가 크게 성장하였음을 볼 수 있었다. 700°C, 900°C의 온도에서 열처리한 막을 X-선 회절분석을 통한 상분석한 결과 pyrochlore 상이 발견되었다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의 연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] G.H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: History and technology", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (1999) 797.
- [2] S.B. Seo, "Low temperature sintering and piezoelectric properties of PZN-PZT ceramics", Dept. of Material Science and Engineering, Master's Thesis, Seoul National University (2002) p. 1.
- [3] B.H. Kwon, "Dielectric, pyroelectric and electrostrictive properties of PZN-BT-PT system", Dept. of material Science and Engineering, Master's Thesis, Seoul National University (1996) p. 1.
- [4] N. Wakiya, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Thermal stability of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) and consideration of stabilization conditions of perovskite type compounds", *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 1121.
- [5] H. Fan and H.E. Kim, "Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate", *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 317.
- [6] S.E. Park and T.R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1804.
- [7] J. Akedo, M. Lebedev, A. Iwata, H. Ogiso and S. Nakano, "aerosol deposition method for nano-crystal ceramics coating without firing", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 778 (2003) 289.
- [8] J. Akedo and M. Lebedev, "Aerosol deposition method (ADM): A novel method of PZT thick films producing for microactuators", *Recent Res. Dev. Mater. Sci.* 2 (2001) 51.
- [9] J. Akedo and M. Kiyohara, "Nanostructuring and shock compaction using fine particle beam. Aerosol deposition for forming of nanocrystal layer and powder technology", *J. Soc. Powder Tech. Jpn.* 40 (2003) 192.
- [10] J. Akedo, "Aerosol deposition method for fabrication of nano crystal ceramic layer", *Mater. Sci. Forum* 449-452 (2004) 43.
- [11] J. Akedo and M. Lebedev, "Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{32}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$) thick film deposited with aerosol deposition method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 5397.
- [12] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu and O.K. Tan, "Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling", *Mater. Lett.* 46 (2000) 274.