Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 30, No. 5 (2020) 183-188
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2020.30.5.183

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Electrical properties of PZN-PZT thick films formed by aerosol deposition process

Ochirkhuyag Tungalaltamir, 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 August 12, 2020)
(Revised August 24, 2020)
(Accepted August 25, 2020)

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 to 40 %. The PZN-added PZT film showed poorer electrical properties than pure PZT film when the films were coated on silicon substrate and annealed at 700°C. On the other hand, the PZN-added PZT film showed higher remanent polarization and dielectric constant values than pure PZT film when the films were coated on sapphire and annealed at 900°C. The ferroelectric and dielectric characteristics of 20 % PZN-added PZT films annealed at 900°C were compared with the result values obtained from bulk ceramic specimen with same composition sintered at 1200°C. As annealing temperature increased, dielectric constant increased. These came from enhanced crystallization and grain growth by post heat treatment.

Key words PZN, PZT, Relaxor, Aerosol-deposition process, Electrical properties

에어로졸 증착법에 의해 제조된 PZN-PZT 후막의 전기적특성

Ochirkhuyag Tungalaltamir, 장주희, 박윤수, 박동수*, 박찬†

부경대학교 재료공학과, 부산, 48547
*재료연구소 기능성재료그룹, 창원, 51508

(2020년 8월 12일 접수)
(2020년 8월 24일 심사완료)
(2020년 8월 25일 게재확정)

요 약 에어로졸 증착법에 의해서 상온에서 5~10 μm 두께의 PZN-PZT(0 %, 20 %, 40 %) 복합체의 막을 실리콘/사파이어 기판 위에서 제조하였다. PZN의 농도는 0 %, 20 % 및 40 %까지 첨가하였다. 실리콘기판 및 사파이어 기판 위에서 증착된 막은 전기로에서 700°C 및 900°C에서 각각 어닐링처리 하였으며 900°C에서 어닐링한 경우의 잔류분극 및 유전 상수 등의 전기적 특성이 700°C에서의 특성보다 우수하였다. 특히 900°C에서 어닐링한 2PZN-8PZT 막의 경우 1200°C에서 소결한 같은 조성의 벌크재에서 얻은 값과 상호 비교하였다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보이는데 이는 후열처리에 따른 막의 결정성의 향상과 입자 성장으로 기인한다.

1. 서 론

현재 IT 기기가 소형화됨에 따라 액추에이터 부품에도 소형화, 집적화가 요구되고 있다. 잉크젯 프린터, 디지털 카메라의 손 떨림에 의한 흐릿한 영상 보정, 오토 focus 줌 기구 등의 소형기기에 압전 액추에이터의 응용이 확대되고 있으며 이들은 모두 벌크 세라믹을 이용하기 때문에 소형화, 집적화에는 한계가 있다. 그러므로 고도의 집적화, 다기능화 디바이스 개발을 목적한 각종 기판 위에서의 압전 막 형성 기술 개발에 노력 중이다. 대표적인 압전 재료인 PZT는 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 성질을 가지고 있어 벌크 뿐 아니라 필름 형태로 여러 가지 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다[1].

PZT 압전 막을 기판 위에 직접화하는 방법으로는 Sol-Gel 법, Sputtering, CVD, PLD 같은 박막 제조법이 있지만 이러한 일반적인 기술들은 증착 속도가 느리기 때문에 액추에이터나 센서에 필요한 수십 마이크론 이상의

†Corresponding author
E-mail: chanpark@pknu.ac.kr

www.kci.go.kr

후막 제조는 어려운 단점이 있다[2]. 에어로졸 증착법은 출발 원료로 세라믹 미립자를 사용하며 에어로졸 상태로 만들어 기판에 고속으로 충돌시킴으로 상온에서 치밀한 후막을 제조할 수 있다는 것이 특징이다. 그래서 복잡한 조성의 화합물로 구성된 막을 쉽게 제조할 수 있으며 기판 재질도 선택의 폭이 넓다는 것이 다른 기술에서는 찾아볼 수 없는 장점이다[3-5]. PZT 물질을 silicon 기판 위에 에어로졸 증착법으로 500 μm 막을 형성 시킨 시편의 경우 굉장히 두꺼운 막이지만 고밀도의 막임을 눈으로 확인해 볼 수 있다[6]. 그러나 이러한 성막의 생성 및 그 에너지 변환 메커니즘은 아직 명확하게 밝혀지지 않았다[7]. 생성된 막은 전기적 특성을 향상시키기 위해 후열처리를 해야 한다[8]. Akedo는 에어로졸 증착된 PZT($Zr_{52}Ti_{48}$)O_3 막을 500°C~800°C에서 열처리하여 강유전 특성을 향상 시킬 수 있었다[3].

에어로졸 증착에 사용되는 분말 입자의 크기는 정해진 것은 아니지만 반송되는 가스에 의해 부유 상태가 되어야 하며 분말의 밀도, 강도, 점도에 따라 막의 형성이 달라지므로 분말 입자 크기의 조건을 잡아야 한다. 실험에서는 보통 입경 0.05~2 μm인 세라믹 입자의 원료를 쓴다. 본 연구에서는 에어로졸 증착법에 의해서 PZN-PZT 복합체를 약 10 μm 두께의 막으로 제조하였고[6], PZN의 함량에 따른 막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 그러나 증착된 PZT 계 막은 분말 미립자의 충돌로 인한 높은 충격 에너지로 인하여 미세구조의 변형과 결함을 가져왔고 이것은 곧 낮은 전기적 특성을 초래하였다. 따라서 에어로졸 증착 후 생성된 막의 구조적 결함을 회복하고 전기적 특성을 향상시키기 위해 적합한 온도에서 어닐링 하였다. 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[9-12].

2. 실험 방법

에어로졸 증착법은 충격 고화 현상을 이용하여 상온에서 세라믹 막을 제조하는 획기적인 성막기술이다. 건조한 미립자의 세라믹 원료가 들어있는 에어로졸 챔버는 진동 교반을 주어 일정량의 분말이 에어로졸(세라믹 미립자와 기체와의 혼합체)화 될 수 있도록 했으며 진공 펌프를 써서 두 챔버 안을 감압분위기(50 kPa 전후)를 만든 후 고압의 에어로졸 챔버에서 저압의 데포지션 챔버로 유동하는 가스와 함께 분말의 흐름이 가속화될 수 있도록 하였다. 슬릿형태의 노즐을 통해 데포지션 챔버에 장착되어 있는 기판상에 에어로졸을 분사시켜 세라믹 막을 형성하는 원리이다. 가스 반송에 의해 가속화된 원료 입자의 운동에너지가 기판과 입자, 입자끼리의 결합을 실현한다. Figure 1은 본 실험의 전체 공정도를 나타내고 있다. 사용되어진 물질은 Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3 [PZT], 0.2Pb($Zr_{1/3}Ti_{2/3}$)O_3-0.8Pb($Zr_{0.50}Ti_{0.50}$)O_3 [2PZN-8PZT], 0.4Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-0.6Pb($Zr_{0.47}Ti_{0.53}$)O_3 [4PZN-6PZT]이다.

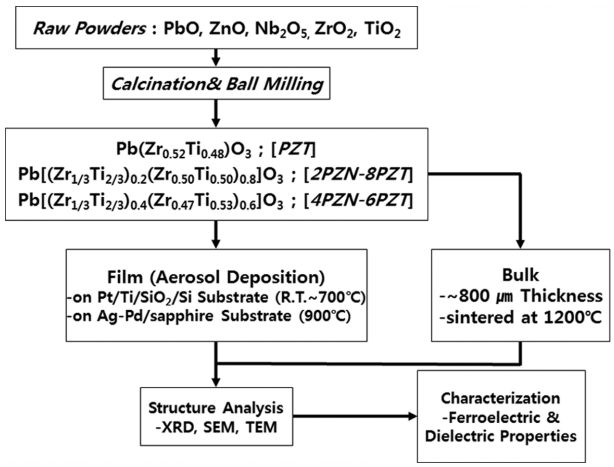

Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

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 9시간 동안 습식 ball millng하였다. 혼합된 분말의 slurry는 150°C에서 건조되었으며 상형성을 위해 일반 박스 전기로에서 850°C에서 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. 에어로졸 증착공정

Figure 2는 본 연구에서 사용한 에어로졸 증착 장비의 개략도이다. 준비된 분말을 에어로졸 챔버에 봉입하였고 데포지션 챔버에 막이 증착될 기판을 장착하였다. 기판 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 의

www.kci.go.kr

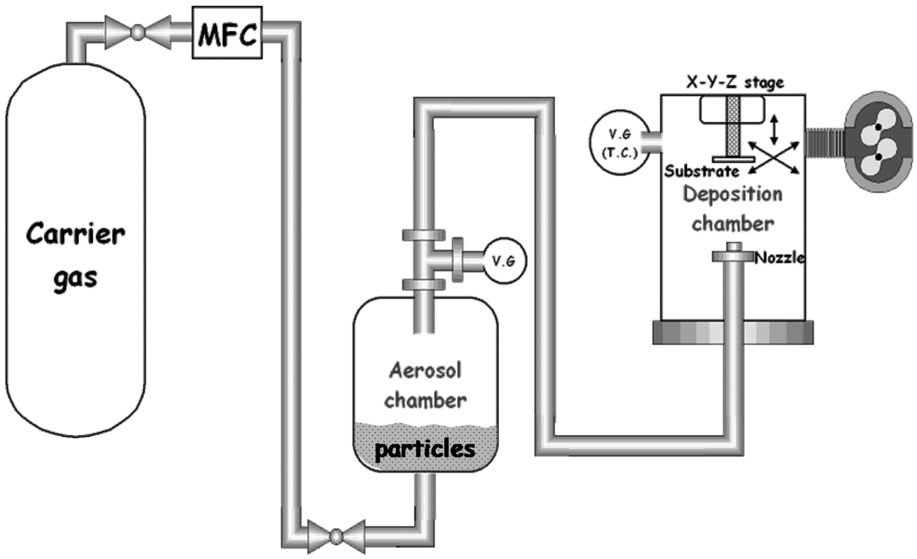

Fig. 2. Schematic diagram of aerosol deposition apparatus.

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

해 데포지션 챔버로 이동하고, $5 \times 0.5\ mm^2$ 크기의 직사각형 형태의 노즐을 통과하여 기판에 충돌하였다. 데포지션 챔버에 연결된 진공펌프에 의해 증착 공정 중에 에어로졸 챔버와 데포지션 챔버는 각각 600 Torr, 1 Torr 이하의 진공으로 유지되었다. 가스는 산소 가스가 사용되었고 기판과 노즐과의 거리는 5 mm였다. 본 연구에서 에어로졸 증착된 막의 면적은 $5 \times 12\ mm^2$이다. 막은 분당 6 μm 두께의 증착 속도로 형성되었다. 에어로졸 증착 시 모든 조건은 Table 1에 정리하였다.

2.3. 막의 열처리

에어로졸 증착은 단시간에 수많은 분말들이 기판에 충돌하는 것이기 때문에 증착된 막은 높은 충격에너지로 인한 응력이 걸린다. 뿐만 아니라 기판과 입자, 입자와 입자 간의 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 막 내부에서 외부로 PbO가 급격하게 휘발되는 것을 막았다. 기판의 종류에 따라 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 기판에 증착한 막은 500°C, 700°C 온도에서 어닐링 하였으며 Ag-Pd/사파이어 기판에 증착한 막은 900°C에서 어닐링 하였다.

2.4. 전기적 특성 측정

막의 전기적 특성 평가를 위해 지름 0.5 mm의 Pt 전극을 막 표면에 sputter coating하여 상부 전극으로 사용하였다.

유전상수와 유전손실은 Impedance Analyzer(HP4192A, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA)를 사용하여 1 kHz의 주파수에서 측정하였다.

잔류분극(Pr)과 항전계(Ec) 등의 강유전 특성은 표준화된 강유전성 측정 시스템(P-LC100-K, Radiant Technologies Co., Albuquerque, NM)에 의해 P-E 곡선으로부터 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

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

Figure 4는 각 조성 별로 에어로졸 증착한 막과 900°C까지 열처리한 막의 P-E 강유전체 이력 곡선을 나타낸 것이다. 세 조성에서 에어로졸 증착된 막의 경우 자발분

www.kci.go.kr

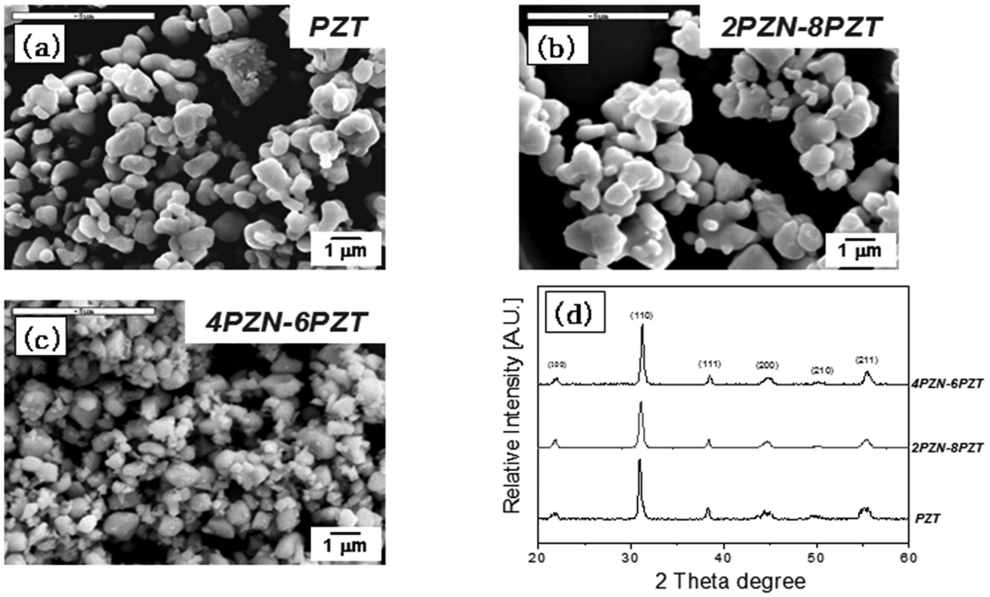

Fig. 3. SEM image of powder; (a) PZT, (b) 2PZN-8PZT, (c) 4PZN-6PZT and (d) XRD patterns of powder PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT used for aerosol deposition.

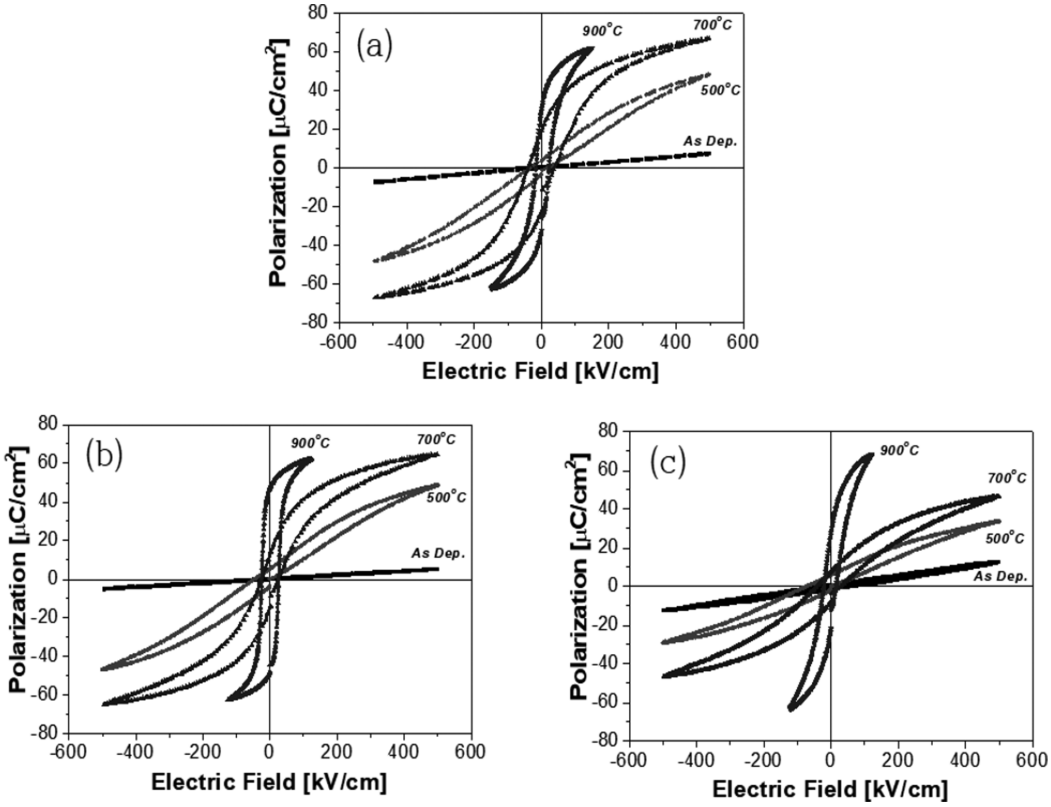

Fig. 4. Ferroelectric hysteresis loops of the as-deposited film and annealed films as temperature; (a) PZT, (b) 2PZN-8PZT, (c) 4PZN-6PZT.

극이 거의 없는 상유전체와 비슷한 거동을 하였다. 이것은 앞서 X-선 회절 분석과 SAD 패턴을 통해 확인된바 에어로졸 증착 시 부분적으로 결정성을 잃었기 때문이다. 그러나 열처리 온도가 높아짐에 따라 현저하게 강유전 특성이 회복되는 것을 나타내고 있는데 이것은 입자의 결정성이 향상되고 입자가 커짐에 따라 잔류분극 값이 증가한 것으로 보인다. 강유전체 막내의 입자 크기는 클수록 입자 내에 분역의 수가 많아져 다분역구조를 가지

www.kci.go.kr

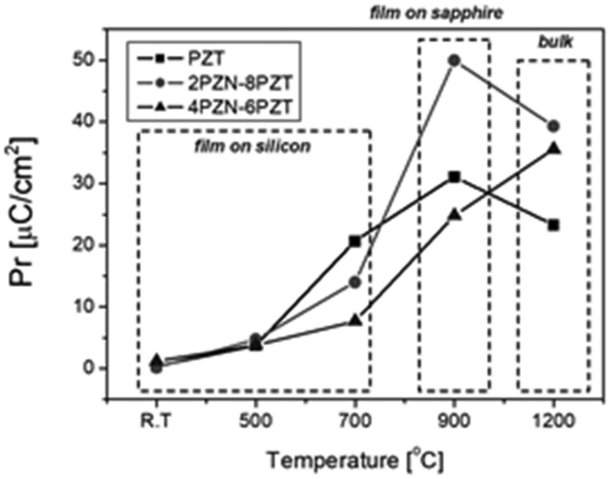

Fig. 5. Remanent polarization values of PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT films after annealing at various temperature and bulk ceramic after sintering at 1200°C.

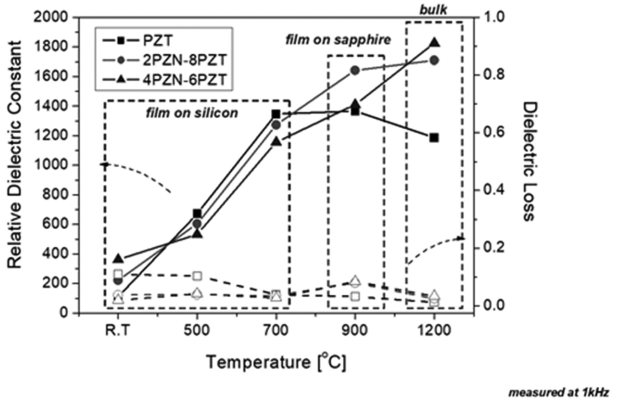

Fig. 6. Dielectric properties of PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT films after various annealing temperature and bulk ceramic after sintering at 1200°C.

게 되며, 이에 따라 외부 전기장에 의해 분극이 쉽게 반전된다. 따라서 큰 입자로 구성된 강유전체 막은 더 높은 잔류분극 값을 가지게 된다.

Figure 5에서는 각 조성 별로 에어로졸 증착한 막과 온도별로 열처리한 막 그리고 동일한 조성의 분말로 1200°C에서 소결한 bulk 시편의 polarization 특성값을 정리하여 나타내었다. 세 가지 조성의 에어로졸 증착막과 700°C까지 열처리한 막의 잔류분극은 20 μC/cm^2 부근 또는 이하의 낮은 값을 나타내었고 어떠한 relaxor물질이 첨가되지 않은 PZT가 PZN-PZT 물질의 막보다 높은 잔류분극 값을 갖는다. 이것은 첨가된 PZN이 페로브스카이트상 안정성이 낮기 때문에 어닐링 온도 700°C까지는 에어로졸 증착 시 깨어진 상과 작아진 입자크기가 완전히 회복되는 온도구간이 아니기 때문이다. 그러나 900°C까지 열처리하여 최대한 결정립 성장을 시켰을 경우 입자크기가 세 가지 조성 중에서 가장 컸던 2PZN-8PZT의 막이 약 50 μC/cm^{2}의 높은 잔류분극 값을 가졌다. 이것은 1200°C에서 소결되어 완전히 치밀화된 같은 조성의 벌크 시편(39.3 μC/cm^2)보다도 높은 값이다. 막이 벌크보다 높은 polarization 값을 가지는 것은 에어로졸 증착 시 입자의 충돌에 의해 막이 받는 내부 압축응력으로 기인하는 것으로 이 압축응력은 domain이 축의 방향으로 오리엔테이션 되게 하는 영향을 주는 것으로 보인다[13]. 4PZN-6PZT 조성의 막의 경우 모든 열처리 온도 구간에서 다른 조성의 잔류분극 값에 비해 가장 낮은 값을 가지는데 이것은 앞의 SEM 사진을 통해서 확인해본 것과 같이 부분적으로 형성된 pyrochlore 상으로 인해 그 특성이 낮은 것으로 추측된다.

Figure 6은 각 조성별로 열처리 전후의 막과 동일한 조성의 bulk 시편에 대해 1 MHz 주파수에서 측정한 유전상수와 유전손실 값을 정리하여 나타낸 것이다. 이것은 상기된 polarization특성과 유사한 경향을 보인다. 상온에서 에어로졸 증착된 막이 700°C의 온도까지 어닐링 되면서 유전상수가 증가하였다. 상온 증착막의 경우, 약 400 이하의 매우 낮은 유전상수 값을 가졌는데 이는 막에 존재하는 저유전상인 비정질상과 나노크기의 미세한 결정립들에 의한 결과로 추정된다. 또한 열처리 온도가 높아짐에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보이는데 이는 X-선 회절 분석이나 투과전자현미경의 분석 결과로 이미 밝혀진 바와 같이 후열처리에 따른 막의 결정성의 향상과 입자 성장으로 기인하는 것으로 보인다. 700°C에서 어닐링 된 막의 유전상수 값을 비교하면 PZT가 2PZN-8PZT보다 높은 유전상수 값을 가지며 각각 1350, 1270이었다. 그러나 900°C에서 어닐링 된 막을 비교하면 2PZN-8PZT가 PZT보다 높은 유전상수 값을 가지며 각각 1643, 1187이었다. 그러나 2PZN-8PZT의 경우 동일한 조성의 bulk 시편의 유전상수 값(1710)보다는 낮은데 polarization 특성과는 다르게 축 방향으로 domain을 오리엔테이션 시키는 것과 유전특성과는 아무런 관련이 없기 때문이다[14].

4. 결 론

1) 에어로졸 증착 법에 의해서 상온에서 6 μm/min의 속도로 5~10 μm 두께의 PZN-PZT 복합체의 막을 제조할 수 있었다. 에어로졸 증착에 사용된 PZT, 2PZN-8PZT, 4PZN-6PZT 초기분말에서 관찰된 입자는 불규칙한 형상을 가지고 있으며 submicron 크기임을 확인하였다. 세 가지 조성 분말의 X-선 회절분석을 통한 상 분석 결과 pyrochlore 상이며 다른 2차상도 없는 안정한 페로브스카이트 상임을 확인하였다.

www.kci.go.kr

2) PZT에 20 %의 PZN이 첨가된 조성의 막은 다른 조성의 막보다 강유전 특성과 유전특성이 뛰어났으며 900°C에서 어닐링 했을 때 1200°C에서 소결된 동일한 조성의 벌크 세라믹에 비해 높은 잔류분극 값(~50 μC/cm^2)을 가졌다. 이것은 에어로졸 증착 시 시편에 걸리는 높은 잔류압축응력 때문인 것으로 보인다.

3) PZT에 40 %의 PZN이 첨가된 조성의 막의 경우 에어로졸 증착한 막을 700°C, 900°C에서 어닐링하였을 때 pyrochlore의 2차상이 형성되었고 전기적 특성도 20 %의 PZN이 첨가되었을 때보다 오히려 낮았다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보이는데 이는 후열처리에 따른 막의 결정성의 향상과 입자 성장으로 기인한다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의 연구비(2019년)에 의하여 연구되었음.

References

[1] G.H. Haertling, “Ferroeletric ceramics: Histrory and technology”, J. Am. Ceram. Soc. 84 (1999) 797.
[2] Q.F. Zhou, H.L.W. Chen and C.L. Choy, “PZT ceramic/ceramic 0-3 nanocomposite films for ultrasonic transducer applications”, Thin Solid Films 375 (2000) 95.
[3] J. Akedo and M. Lebedev, “Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate thick films deposited by aerosol deposition method”, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5397.
[4] J. Akedo and M. Lebedev, “Effects of annealing and poling conditions on piezoelctric properties of $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ thick films formed by aerosol deposition method”, J. Cryst. Growth 235 (2002) 415.
[5] 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.
[6] J.H. Jang, Y.S. Park, D.S. Park and C. Park, “Effect of PZN addition on microstructure of PZT thick films by aerosol deposition process”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Tech. 28 (2018) 14.
[7] J. Akedo and M. Lebedev, “Influence of carrier gas conditions on electrical and optical properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films prepared by aerosol deposition method”, J. Appl. Phys. 40 (2001) 5528.
[8] B.B. Hahn, K.H. Ko, D.D. Park, J.J. Choi, W.H. Yoon, C. Park and D.Y. Kimm, “Effect of post-annealing on the microstructure and electrical properties of PMN-PZT films prepared by aerosol deposition process”, J. Kor. Ceram. Soc. 43 (2006) 106.
[9] H.Q. Fan and H.E. Kim, “Perovskite stabilization and electromechnical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate”, J. Appl. Phys. 91 (2002) 317.
[10] Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, “Ferroelectric properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$”, J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 1278.
[11] T.R. Shrout and A. Halliyal, “Preparation of lead-based ferroelectric relaxors capacitros”, Am Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) 704.
[12] K.R. Udayakumar, P.J. Schuele, J. Chen, S.B. Krupanidhi and L.E. Cross, J. Appl. Phys. 77 (1995) 3981.
[13] S.E. Park and T.R. Shrout, “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals”, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1804.
[14] J.W. Lee, G.T. Park, C.S. Park and H.E. Kim, “Enhanced ferroelectric properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ films by inducing permanent compressive stress”, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 2908.

www.kci.go.kr