Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 10, pp. 942~947, 2001.

솔젤법에 의해 제조한 PZT(52/48) 막의 두께에 따른 우선배향성의 변화 및 이에 따른 압전 및 전기적 물성의 변화 평가

이정훈 · 김태송*† · 윤기현
연세대학교 세라믹공학과
*KIST 마이크로시스템센터
(2001년 8월 10일 접수; 2001년 9월 19일 승인)

Thickness Dependence of Orientation, Longitudinal Piezoelectric and Electrical Properties of PZT Films Deposited by Using Sol-gel Method

Jeong Hoon Lee, Tae Song Kim*† and Ki Hyun Yoon
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Microsystem Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received August 10, 2001; Accepted September 19, 2001)

초 록

MEMS 소자에의 응용을 위한 PZT(52/48) 박막을 diol을 용매로한 솔젤법에 의해 제조하였으며 미세구조에 따른 전기적 특성 및 압전 특성 관계를 고찰하였다. 0.5 mol 의 sol을 제작하여 1회 코팅시 0.2 μm 두께를 갖는 균열 없는 박막을 얻을 수 있었으며 0.2 μm에서 3.8 μm의 두께의 막을 증착하였다. 미세구조사진으로부터 층간 porous한 영역이 관찰되지 않음과 제2상의 성장이 없는 치밀한 columnar 입자 성장을 확인 할 수 있었으며 균열없는 치밀화된 입자의 성장으로부터 우수한 이력곡선을 얻을 수 있었다. XRD 분석으로부터 우선 배향성을 알아본 결과 (111) 우선 배향성이 1 μm 영역까지 우세하다가 1 μm 이상의 두께에서 점차 random하게 바뀌는 것을 확인할 수 있었으며, 유전 특성 및 압전특성의 경향도 이와 유사하게 1 μm 영역까지 증가하다가 그 이상의 두께에서는 수렴하여 각각 1400, 300 pC/N 정도의 우수한 값을 가졌다.

ABSTRACT

Thickness dependence of orientation on piezoelectric and electrical properties was investigated by PZT (52/48) films by diol based sol-gel method. The thickness of each layer by spinning at one time was 0.2 μm and crack-free films could be successfully deposited on 4 inches Pt/Ti/SiO_2/Si substrates by 0.5 mol solutions in the range from 0.2 μm to 3.8 μm. Excellent P-E hysteresis curves were achieved, which were attributed to the well-densified PZT films and columnar grain without pores or any defects between interlayers. The (111) preferred orientation of films were shown in the range of thickness below 1 μm. As the thickness increased, the (111) preferred orientation disappeared from 1 μm to 3 μm region, and the orientation of films became random above 3 μm. Dielectric constants and longitudinal piezoelectric coefficient, d_{33}, measured by pneumatic method were saturated around the value of about 1400 and 300 pC/N respectively above the thickness of 1 μm.

Key words : Sol-gel, Orientation, Thickness, Crack-free, Piezoelectric coefficient, Pneumatic method

1. 서 론

PZT 물질은 높은 압전 특성 때문에 트랜듀서로써 MEMS 디바이스에 응용하기 위한 연구가 마이크로 밸브, 마이크로 펌프, 마이크로 센서 분야 등에서 활발히 수행되고 있다.[1-3] 이러한 액츄에이터에 응용하기 위해서는 큰 actuating force 및 큰 변형이 요구되며, 이를 위해 수 μm 이상의 PZT 막을 증착시키는 방법에 대한 연구가 활발히 진행중이다.[4]

일반적인 후막 증착 공정은 크게 MOD 또는 sol-gel 등과 같은 metal-organic을 이용하는 방법과 스크린 프린팅이나 gas-jet 등의 powder를 이용하는 공정으로 나눌 수 있으며, 이를 이용해 각각 약 10 μm 또는 5~100 μm의 두께를 갖는 후막의 증착이 가능하다고 보고 되고 있다.[5,6]

이러한 후막 증착 공정 중 sol-gel 법은 공정이 비교적 간단하고 조성 조절이 쉬우며, 1 μm 이상의 PZT 막을 이용할 MEMS 소자를 제작하는데 있어서 상대적으로 열처리 공정온도가 낮다는 장점을 가지고 있으며, 여러 번의 증착

†Corresponding author : tskim@kist.re.kr

을 통해 일반적인 박막 증착 공정에 비해 보다 두꺼운 막의 증착이 가능한 장점을 가지고 있다.

일반적인 솔젤법 중 메톡시에탄올을 용매로 사용하는 방법이 널리 이용되고 있으나, 이러한 방법은 Ti 및 Zr 알콕사이드의 수화를 막기위해 건조공정이 필요하며, 한번에 균열 없이 증착 가능한 두께에 한계가 있다. 이를 위해 일반적인 용매보다 한번 증착시 두꺼운 막의 증착이 가능한 diol을 이용한 법이 Y. L. Tu 등[5]에 의해 제안되었으며, 특히 마이크로 켄틸레버 등의 소형 MEMS 구조물 제작 시 높은 수축률로 인해 강도 증가의 효과가 있음이 보고되었다.[7] 그러나 다이올 용매를 사용한 연구는 두꺼운 막의 증착 가능성 및 강유전 특성 등 제한된 전기적인 특성에 대한 보고만 있었을 뿐 압전특성에 대한 고찰은 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 diol 용매를 사용하여 증착막의 두께에 따른 전기적 특성 및 압전 특성을 고찰하였으며, 두께에 따른 우선배향성의 변화 및 이에 따른 전기적 특성 및 압전 특성의 관계에 대해 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

Solution 제작을 위해 lead acetate trihydrate, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$(99.9%, Aldrich, USA)와 1,3 propandiol, $HO(CH_2)_3OH$ (98%; Aldrich, USA)을 혼합한 후 zirconium propoxide $Zr(C_3H_7O)_4$(70 wt% Solution in 1-propanol; Fluka, Switzerland)와 titanium isopropoxide $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$(>97% Ti content; Aldrich, USA) 그리고 acetylacetone $CH_3CO\text{-}CH_2COCH_3$(>99% Aldrich, USA)을 IPA용액에 녹인 용액과 다시 혼합하여 reflux 및 증류(distillation) 과정을 거쳤으며, 이러한 과정을 통해 0.5M 농도의 솔루션을 제작하였다.

제작한 solution을 이용하여 $Si/SiO_2/Ti/Pt$기판 위에 spin coating 및 중간 열처리를 통해 PZT(52/48)막을 제작하였으며, 층간 중간 열처리 과정을 거쳐 650°C에서 15분간 최종 열처리를 시행하였다. PZT(52/48) 막 증착을 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었으며 이러한 공정을 통해 균열이 없는 PZT막을 증착하여 막의 미세구조, 전기적 특성 그리고 압전 특성을 분석하였다.

XRD(RIGAKU X-Ray Deffractometer, Japan)를 이용하여 상분석을 행하였으며, 우선 배향성을 알아보기 위해 XRD peak의 크기 비로 계산된 α_{hkl}를 계산하였다. 또한 SEM(FE-SEM, Hitachi S700)을 이용하여 두께에 따른 미세구조 및 두께변화를 관찰하였으며, 층간 열처리로 인한 Pb휘발정도를 알아보기 위해 XRD 분석 및 EPMA(JXA 8600, JEOL, Japan) 분석을 행하였다.

유전 상수 및 유전손실 값은 상온에서 100 kHz의 주파수에서 impedence analyzer(HP-4192 LF Impedence Analyzer)를 이용하여 측정하였고, 이력곡선 측정을 위해 RT-66A ferroelectric tester를 virtual ground mode를 사용하여 측정

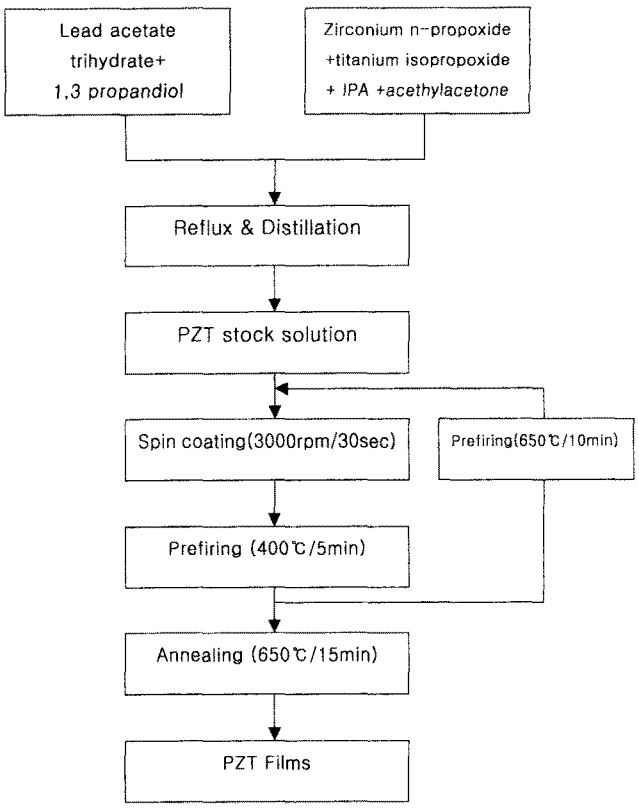

Fig. 1. Flow diagram of diol sol-gel process for the sol synthesis and fabrication of PZT (52/48) films.

하였으며, 100 kV/cm, 200 kV/cm, 300 kV/cm의 전계를 가하여 이력특성을 측정하였다.

본 연구에서 정압전계수(d_{33})의 측정은 정압전 측정법의 하나인 pneumatic 법에 의해 측정하였으며, 측정을 위해 135°C에서 150 kV/cm의 전계를 15분간 가하여 polling 과정을 시행하였다. Pneumatic 법은 loading 방법을 일반적인 metal tip이 아닌 pneumatic media를 사용하는 방법으로, 일반적인 normal method에 비해 surface roughness의 영향을 덜 받기 때문에 정확한 정압전계수(direct piezoelectric coefficient)를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.[8]

3. 결과 및 고찰

솔젤법에 의한 PZT(52/48)막의 증착 시 여러 번의 열처리로 인한 Pb 손실을 막기위해 첨가하는 과잉의 Pb 량을 결정하기 위해, 과잉의 Pb를 10% 첨가한 5000Å 두께의 박막을 Pt(1500 Å)/Ti(300 Å)/SiO_2(2000 Å)/Si 기판 위에 증착 하였으며, 열처리 시간을 증가시킴에 따른 미세구조 변화 및 조성분석을 Fig. 2의 XRD 및 EPMA의 결과로 나타내었다. XRD의 결과로부터 열처리 시간이 길어짐에 따라 제2상의 석출은 관찰되지 않았으며, perovskite 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. EPMA 조성분석의 결과 10분 열

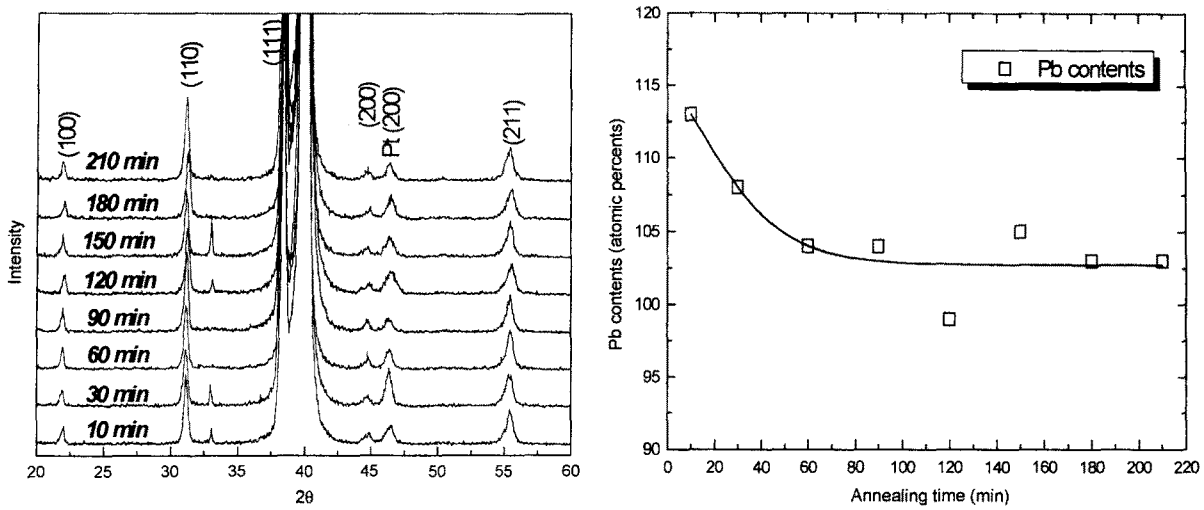

Fig. 2. XRD patterns and EPMA analysis with annealing time.

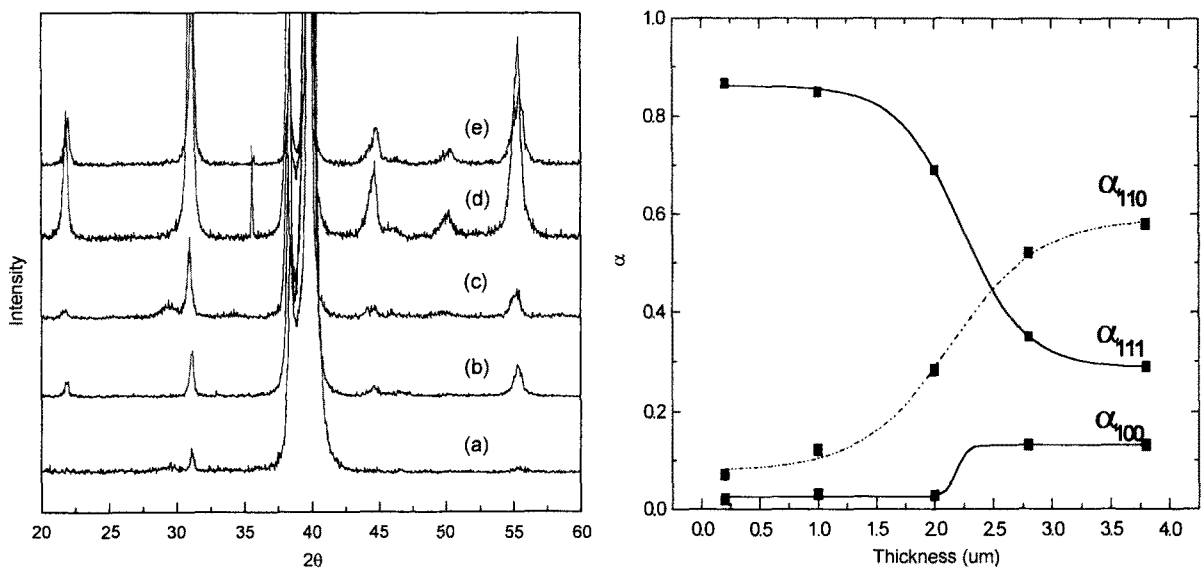

Fig. 3. XRD patterns and peak height ratio of PZT films fabricated by 0.5M solutions as a function of thickness (a) 0.2 μm, (b) 1.0 μm, (c) 2.0 μm, (d) 3.0 μm, (e) 3.8 μm and α_{hkl} values of PZT films as a function of thickness.

처리한 박막의 경우 Pb : Zr : Ti비가 113:52:48.84(a/o) 의 조성을 가졌으며, 이는 EPMA 정량분석 시 분석 깊이가 1 μm 이기 때문에 Pt 기판의 adhesion 층으로 사용된 Ti가 분석에 포함되는 것을 고려하면 정확한 조성비를 갖음을 확인할 수 있었다. 한번 코팅 시 0.2 μm 두께의 막을 증착하는 경우 4 μm의 막을 얻기 위해 중간열처리를 20번 행하기 때문에 생기는 Pb 손실량을 계산하기 위해 열처리 시간을 210 분까지 증가해 본 결과, 손실량이 지수함수적으로 감소하여 일정하게 수렴함을 확인할 수 있었으며, 10% 정도의 Pb 손실값을 나타내었다. 이를 통해 층간 열처리로 인한 Pb의 손실을 막기위한 과잉 Pb의 량을 10%로 고정하여 막을 제작하였다.

Fig. 3에 두께가 증가함에 따른 XRD 회절 패턴 및 우선배향성을 나타내는 α_{hkl} 값을 각각 나타내었다. 막의 두께를 0.2에서 3.8 μm로 증가시킴에 따라 PZT(52/48) 박막의 우선배향성이 급격하게 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 1 μm 보다 얇은 두께의 영역에서는 큰 α_{111} 값을 가지게 되어 (111) 우선 배향성을 보이는데, 이는 하부기판으로 사용된 Pt 층의 (111) 배향성 및 중간화합물로 생성된 Pt_3Ti 및 Pt_{5-7}가 PZT (111) 배향성을 증진시키기 때문인 것으로 보고되었다.[9] 그러나 두께가 증가함에 따라 α_{111} 값은 1 μm 이상의 영역으로부터 3 μm 영역까지 급격히 감소하다가 그 이상의 두께에서 일정한 값으로 수렴함을 확인할 수 있었다. 반면 α_{110} 값은 1 μm 이상의 영역으로부터 3 μm 영역까지 급격히 증가하다

Fig. 4. SEM micrograph and hysteresis loop of 3.8 μm thickness.

가 그 이상의 두께에서 일정한 값으로 수렴함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 본 실험에서의 박막의 성장 시 기판의 영향이 미치는 두께는 1 μm에서 3 μm의 영역임을 확인할 수 있었으며, 1 μm 이상의 두께에서 박막의 특성이 사라지기 시작하여 3 μm 이상의 두께에서는 벌크 재료와 유사한 미세구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 XRD 결과로부터의 우선배향성(preferred orientation)의 변화는 유전 특성 및 압전 특성에 영향을 미치게 됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 3.8 μm 두께를 갖는 PZT막의 미세구조 사진 및 이력곡선을 나타내었다. 미세구조의 단면사진으로부터 층과 층 사이 porous한 영역이 관찰되지 않으며, 치밀한 columnar 입자 성장함을 확인 할 수 있었다. 또한 표면 사진으로부터 작은 제2상의 석출없이 치밀화 된 박막임을 확인할 수 있었다. 이러한 균열 없는 치밀화 된 입자의 성장으로부터 우수한 이력곡선을 얻을 수 있었으며, 300 kV/cm의 전계를 가했을 때 잔류분극 및 항전계 값이 각각 46 μC/cm^2 및 54 kV/cm인 우수한 이력특성을 나타내었다.

Fig. 5에 두께의 증가에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. 100 kHz의 주파수에서 측정하였으며, 유전상수 값은 Sigmoidal 함수로 fitting 하였다. 우선배향성의 결과와 유사하게 유전상수값은 기판의 영향이 사라지는 영역인 1 μm 두께 영역까지 급격히 증가하였으며, 1 μm이상의 영역에서는 증가 정도가 감소하여 1400정도의 값으로 수렴하였다. 유전손실 값은 막의 두께가 증가함에 따라 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 0.03정도의 값을 나타내었다.

Fig. 5의 두께에 따른 유전상수의 결과로부터 reciprocal thickness d_T^{-1}의 함수로 reciprocal film permittivity ε_{rT}^{-1} 를 직선적으로 plot한 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. Amanuma 등[10]은 강유전층 및 표면(surface) 및 계면(interface)의 3층 구조로 이루어져 있다고 가정하여 simple series of capacitor model을 제안하였으며, 식은 다음 (1)과 같다.

$$\frac{1}{\varepsilon_{rT}} = \frac{1}{\varepsilon_{rF}} + \frac{d_s}{\varepsilon_{rS} \cdot d_T} \tag{1}$$

여기서 ε_{rT} 및 ε_{rF}는 측정된 상대 유전률 및 강유전층 캐패시터만의 상대 유전률을 나타내고 있으며, ε_{rS}는 표면 및 계면에 존재하는 저유전층의 상대 유전률을 나타내고 있다. 또한 d_T 및 d_S는 각각 박막의 두께 및 저유전층의 두께를 나타내고 있다. 이 모델을 통한 $1/\varepsilon_{rT}$와 1/dT의 linear fitting으로부터 extrapolated intercept을 통해 ε_{rF} 값을 구할 수 있는데 Larsen등[11]은 MOCVD 증착법에 의해 1400정도

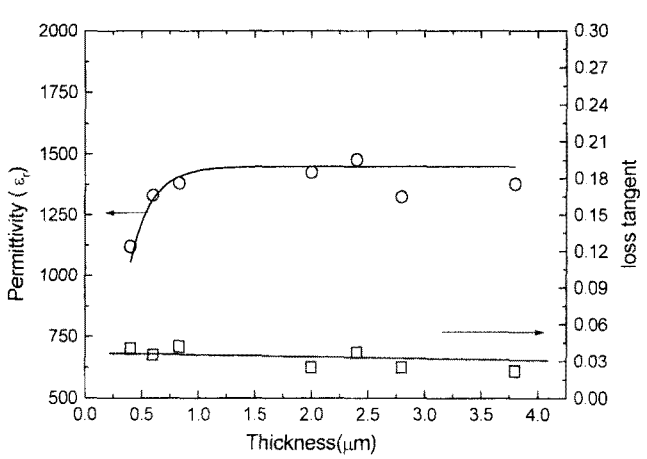

Fig. 5. Dielectric constant and loss tangent of PZT(52/48) as a function of thickness.

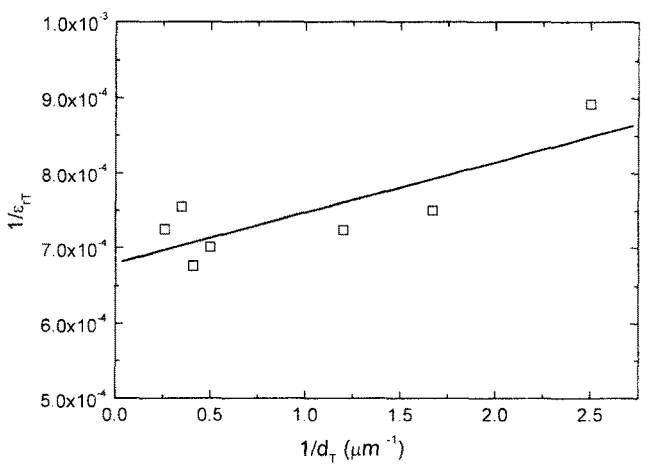

Fig. 6. Reciprocal film permittivity of ε_{rT}^{-1} of films plotted linearly as a function of reciprocal thickness d_T^{-1}.

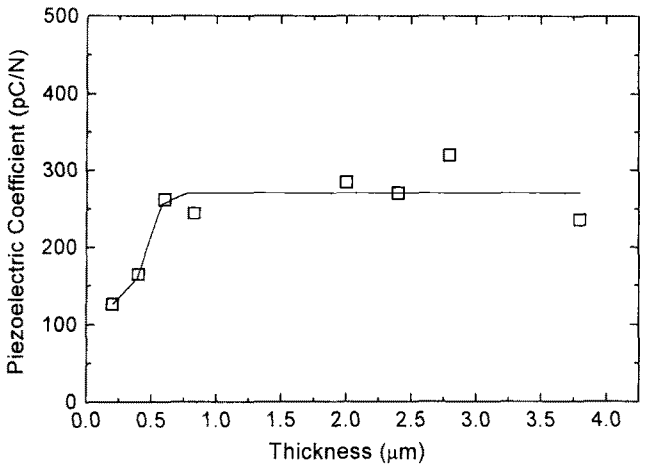

Fig. 7. Effective longitudinal piezoelectric coefficient, d_{33}, of PZT (52/48) by pneumatic method plotted as a function of thickness.

의 값을 갖는다고 보고하였다. 본 실험으로부터 ε_{rF} 값은 1480의 값을 얻을 수 있었으며 이전에 보고된 값과 유사한 값임을 알 수 있었다. 또한 식1의 기울기를 통해 d_S/ε_{rS}의 값이 0.68 nm임을 알 수 있었는데, 이러한 값은 0.058 nm, 0.32 nm 임을 보고한 Amanuma등[10]과 Lakeman등[12]의 결과보다 큰 값 임을 확인할 수 있었다. Reaney 등[13]은 TEM 분석을 통해 저유전층이 생기는 원인을 PbO의 휘발에 기인한다고 보고하였으며, 본 실험에서 솔젤법에 의한 다층박막의 증착시 furnace insertion method를 통한 막증착으로 PbO 결핍층이 존재하여, 이러한 결핍층이 저유전층으로 작용하는 것으로 사료된다.

Fig. 7에 pneumatic 방법에 의해 측정한 두께에 따른 effective longitudinal piezoelectric coefficient를 나타내었다. 앞에서의 결과들과 마찬가지로 Sigmoidal 함수로의 fitting 을 통해 effective longitudinal piezoelectric coefficient를 분석한 결과, 유전상수의 결과와 유사하게 급격히 증가하다가 300 pC/N 정도의 값에 수렴함을 알 수 있었다. Sengupta 등[14]은 $PbTiO_3$ 박막의 잔류응력에 관한 연구를 통해 두께가 증가함에 따른 인장응력의 증가를 보고하였으며, Fu등[15]은 박막 내의 인장응력의 감소가 유전상수를 증가시킨다고 보고하였다. 따라서 두께의 증가에 따른 잔류응력의 변화는 두께가 증가함에 따른 유전 특성 및 압전 특성 증가의 주된 원인으로 생각되며, 본 연구에서 1 μm 이상의 두께에서 압전 및 유전 상수가 일정한 값으로 수렴해 가는 것은 잔류응력의 감소에 따른 것으로 사료된다.

위와 같은 결과로부터 1 μm 이상의 두께 영역에서 벌크 PZT의 특성이 나타남을 알 수 있었으며, 이를 통해 1 μm 두께의 박막의 경우 MEMS 공정에 의해 제조하는 압전 엑츄에이터 및 센서의 응용에 적합할 것으로 기대된다.

4. 결 론

MEMS 소자에의 응용을 위한 PZT(52/48) 박막을 diol을 용매로 한 솔젤법에 의해 제조하였으며 0.5 mol의 sol을 제작하여 1회 코팅 시 0.2 μm의 균열 없는 박막을 얻을 수 있었다. 유전상수로부터의 plotting을 통해 측정된 d_S/ε_{rS}의 값이 0.68 nm임을 알 수 있었고, 이는 솔젤법에 의한 박막 제조 시에 층간 열처리 과정을 거치기 때문에 상대적으로 저유전층의 두께가 MOCVD등의 증착 방법에 비해 큰 것으로 사료된다. 이러한 저유전층은 미세구조사진의 결과로부터 관찰되지 않았으며, 미세구조사진을 통해 층간 porous 한 영역이 관찰되지 않음과 제2상의 성장이 없는 치밀한 columnar 입자 성장을 확인 할 수 있었다. 이러한 균열 없는 치밀화 된 입자의 성장으로부터 우수한 이력곡선을 얻을 수 있었으며, 3.8 μm의 두께의 막에 대해 300 kV/cm의 전계를 가했을 때 잔류분극 및 항전계 값이 각각 46 $\mu C/cm^2$ 및 54 kV/cm인 우수한 이력특성을 얻을 수 있었다. XRD 분석으로부터 우선배향성을 알아본 결과 (111) 우선배향성이 1 μm 영역까지 우세하다가 1 μm 이상의 두께에서 점차 random하게 바뀌는 것을 확인할 수 있었으며, 유전 특성 및 압전 특성의 경향도 이와 유사하게 1 μm 영역까지 증가하다가 그 이상의 두께에서는 수렴하여 각각 1400, 300 pC/N 정도의 우수한 값을 가졌다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 및 과학기술부 선도기술사업의 하나인 초소형 정밀기계사업(코드번호 : 2-3-7)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Muralt, A. Kholkin, M. K. Maeder, K. G. Brooks, R. Luthier and N. Setter, "Fabrication and Characterization of PZT Thin Films For Micromotors," Solid-State Sensors and Actuators, 1995 and Eurosensors IX. Transducers '95, 397-400 (1995).
2. P. Luginbuhl, G. A. Racine, P. Lerch, B. Romanowicz, K. G. Brooks, N. F. D. Rooij, P. Renaud and N. Setter, "Piezoelectric Cantilever Beams Actuated by PZT Sol-gel Film," *Sens. Actuators A*, **54**, 530-535 (1996).
3. C. C. Chang and C. S. Tang, "An Integrated Pyroelectric Infrared Sensor with a PZT Thin Film," *Sens. Actuators A*, **65**, 171-174 (1998).
4. J. Akedo and M. Lebedev "Piezoelectric Properties and Poling Effect of Pb(Zr, Ti)O_3 Thick Films Prepared for Microactuators by Aerosol Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(11), 1710-1712 (2000).
5. Y. L. Tu and S. J. Milne, "Processing and Characterization of Pb(Zr,Ti)O_3 Films, up to 10 Thick, Produced from a Diol

Sol-gel Route," *J. Mater. Res.*, **11**(10), 2556-2564 (1996).
6. H. D. Chen, K. R. Udayakumar, L. E. Cross, J. J. Bernstein and L. C. Niles, "Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Thick Films on Silicon Substrates," *J. of Appl. Phys.*, **77**(7), 3349-3353 (1995).
7. R. Kurchania and S. J. Milne, "Synthesis of (Pb, La) (Zr, Ti)O_3 Films using a Diol Based Sol-gel Route," *J. Mater. Sci.*, **33**, 659-667 (1998).
8. D. G. Kim, I. D. Kim, C. H. Lee, J. H. Park, K. P. Choi and H. G. Kim, "Evaluation Method of Longitudinal and Transverse Piezoelectric d-coefficients for Thin Films," *Intergrated Ferroelectrics*, **35**(4), 299-312 (2001).
9. S. Y. Chen and I. W. Chen, "Temperature-time Texure Transition of $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Thin Films : 1, Role of Pb-rich Intermediate Phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2332-2336 (1994).
10. K. Amanuma, T. Mori, T. Hase, T. Sakuma, A. Occu and Y. Miyasaka, "Ferroelectric Properties of Sol-gel Derived Pb(Zr, Ti)O_3 Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4150-4153 (1993).
11. P. K. Larsen, G. J. M. Vormans, D. J. Taylor and P. J. van Veldholven, "Ferroelectric Properties and Fatigue of $PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O_3$ Thin Films of varying Thickness: Blocking Layer Model," *J. Appl. Phys.*, **76**, 2405-2413 (1994).
12. C. D. E. Lakeman, " Thermal Processing and the Evolution of Composition and Structure and Properties for Sol-gel Derived PZT Thin Layer," Ph.D. Thesis, University of illinois at Urbana-Champaign (1994).
13. I. M. Reaney, K. Brooks, R. Klissurska, C. Pawlaczyk and N. Setter, "Use of Transmission Electron Microscopy for the Charcaterization of Rapid Thermally Annealed, Solution-gel, Lead Zirconate Titanate Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1209-1216 (1994).
14. S. S. Sengupta, S. M. Park, D. A. Payne and L. H. Allen, "Origins and Evolution of Stress Development in Sol-gel Derived Thin Layers and Multideposited Coatings of Lead Titanate," *J. Appl. Phys.*, **83**, 2291-2295 (1998).
15. D. Fu, T. Ogawa, H. Suzuki and K. Ishikawa, "Thickness Dependence of Stress in Lead Titanate Thin Films Deposited on Pt-coated Si," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(10), 1532-1534 (2000).