

마이크로 압전 소자용 후막 PZT의 제조 및 물성 평가

박준식*, 박광범*, 윤대원*, 박효덕*, 강성균**, 최태훈***, 이낙규***, 나경환***

Fabrication and Characterizations of Thick PZT Films for Micro Piezoelectric Devices

J. S. Park, K. B. Park, D. W. Yoon, H. D. Park,
S. G. Kang, T. H. Choi, N. K. Lee and K. H. Na

Abstract

Recently, thick PZT films are required for the cases of micro piezoelectric devices with high driving force, high breakdown voltage and high sensitivity, and so on. In this work, thick PZT films were fabricated by Sol-Gel multi-coating method. Microstructures, and electrical properties of films were investigated by XRD, FESEM, impedance analyzer, and P-E hysteresis. PZT films with 2.7 μm to 4.4 μm thickness were fabricated. Dielectric constant, loss, remnant polarization and coercive field of them were 880~1650 at 1kHz, 2~3% at 1kHz, 26~32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and 33~60kV/cm, respectively. Also a transverse piezoelectric coefficient ($e_{31,i}$) measurement system was fabricated and tested for thick film samples.

Key Words : Thick PZT Film, Micro Piezoelectric Device, Transverse Piezoelectric Coefficient, Sol-Gel

1. 서 론

최근 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (이하 PZT) 막을 이용한 각종 용도의 마이크로 액츄에이터와 마이크로 센서로 응용하기 위한 연구가 매우 활발하며, 그 중요성은 더욱 증대되고 있다.^(1~3) PZT는 압전상수 (d_{33}), 전기기계 결합 계수 (k_t) 및 초전 계수 (p) 등의 값이 크고, 조성 변화에 의한 유전율 등의 제어가 용이하다는 장점을 갖고 있기

때문이다. 마이크로 압전 소자로 응용하기 위해서는 PZT 막의 두께가 5000Å 이상을 갖는 것이 중요한 경우가 많다. 그 이유는 두께 증가를 통해 PZT 박막의 구동력 증가, 절연 파괴 전압 향상, 외부 환경에 대한 내구성 등의 전기기계적인 특성 향상 및 마이크로 초전 센서로 사용 시 감도의 향상 등을 가져올 수 있기 때문이다. 후막 PZT에 대한 연구가 최근 보고 되고 있으나, 균열 없는 재현성 있는 치밀한 박막의 제조가 용이하지 않아 두

* 전자부품연구원, 나노메카트로닉스 연구센터
** 한양대학교, 재료공학과
*** 한국생산기술연구원, 마이크로 성형팀

겨운 PZT막의 미세구조 및 조성 제어 등에 대한 연구가 필요한 것으로 생각되었다.⁽⁴⁾

따라서 본 연구에서는 마이크로 센서 및 액츄에이터 응용을 위해 multi-coating 방법에 의해 제조된 2 μ m 이상의 PZT막의 두께변화에 따른 미세구조, 전기적 특성에 대해 조사되었으며, effective transverse piezoelectric coefficient ($e_{31,f}$) 측정 장치⁽⁵⁾를 제작하여 외부 힘에 의해 유기되는 전기적 특성 등도 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 후막 PZT 제조 및 평가

(111) 배향성의 Pt(3500Å)/Ti(400Å)/SiO₂(3000 Å)/Si(525 μ m)의 기판과, 2-methoxyethanol(2-MOE)를 용매로 하여 조성비가 PbZrO₃/PbTiO₃=52/48에 10 %Pb가 포함된 0.4M 및 0.7M의 PZT sol이 사용되었다. 3500rpm에서 30초 동안 spin coating된 PZT sol은 충분한 유기 용매의 제거를 위해 450°C에서 10분 동안 열처리 과정을 거친 후, 결정화를 위해 650°C에서 2분간 연속적으로 건조되었다. 이를 단위 공정으로 하여 원하는 두께까지 단위 공정의 반복을 통한 PZT multi-layer층이 형성된 후, 최종적인 PZT 후막의 결정화를 위하여 650°C, 30분 동안 어닐링이 실시되었다. 두께 변화에 따른 PZT 막 특성 변화의 확인을 위해 0.4mol Sol을 이용하여 24회 및 28회까지 4의 배수로 코팅 횟수를 바꾸어 2종의 PZT 후막과 또한 0.7mol Sol을 이용하여 15회 (thick 15 times) 및 19회 (thick 19 times)까지 4의 배수로 코팅 횟수를 바꾸어 2종의 PZT 후막 제조되었다. Cu-K α 선을 사용하여 측정된 X-ray diffraction pattern(XRD, Rigaku, D/Max-3C)으로부터 PZT 막의 결정 구조가 분석되었다. Field emission scanning electron microscopy(FESEM, Hitachi, S-4200)를 이용하여 PZT 막의 단면 및 표면 형상이 관찰되었다. 전기적 특성의 측정을 위해 DC-sputter장치(Varian사)로 PZT 막 상에 6.0 \times 10⁻⁴cm²의 면적을 갖는 약 2000Å 두께의 Pt 전극이 증착 되었으며, 스퍼터링에 따른 PZT 막의 내부 응력을 완화시키기 위해 650°C, 30 분간 어닐링이 실시되었다. 이상과 같이 준비된 시편은 RT-66A (radiant technology)를 통해 P-E hysteresis loop가 관찰되었다. 이로부터 Pr, Ec 값을 확인하였다. Impedance analyzer(HP, 4194A)로 유전상수 및 유전손실을 확인하였다.

2.2 후막 PZT의 $e_{31,f}$ 측정 장치

Transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ 측정 장치는

Fig. 1에 나타내었으며, 압전막의 외부 스트레인에 의해 발생하는 전하를 고정된 전극을 통해 측정할 수 있도록 하였다. 압전막에 가해지는 스트레인은 압전 액츄에이터를 이용하여 Fig. 1에서와 같이 끝 부분이 자유로운 cantilever를 앞뒤로 움직임으로써 발생시킬 수 있었다. 외부 스트레인에 의해 발생하는 전하량은 전하증폭기에 의해서 증폭 및 전압으로 변환되어 외부 오실로스코프를 통해 측정할 수 있도록 되어있다. 발생된 전하량과 transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ 의 관계는 piezoelectricity와 Fig. 2에서와 같이 cantilever의 기하학적 변형의 연속 방정식으로부터 계산될 수 있다.



Fig. 1 Measurement tool for transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$

Fig. 2에서 cantilever에 증착된 압전막은 균일하며, 압전막 표면에 수직하게 poled 되어있고, 전기장은 z축 방향으로 적용된다고 가정하면, 전기장(E_3)과 stress components(T_1)의 함수로써 연속방정식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_3 = \epsilon_0 \epsilon_{33} E_3 + d_{31}(T_1 + T_2) + d_{33} T_3 \quad (1)$$

$$\xi_1 = S_{11}^E T_1 + S_{12}^E T_2 + S_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (2)$$

$$\xi_2 = S_{12}^E T_1 + S_{11}^E T_2 + S_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (3)$$

D_3 는 전기적 변위(electric displacement), ϵ_{33} 는 상대 유전 상수(relative dielectric constant), S_{ij}^E 는 정전기에 의한 elastic compliance coefficient, ξ_i 는 strain 성분을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 압전막이 Z축 방향으로 자유롭기 때문에 T_3 stress 성분은 항상 영(zero)이며, 전하는 전기장 인가되지 않은 상태에서 측정되어지기 때문에 $T_3 = 0, E_3 = 0$ 조건을 이용하여 식(1)의 stress 성분은 식(2)와 식(3)에 의해서 strain 성분과 elastic compliance로 나타낼 수 있다.

$$T_1 + T_2 = (\xi_1 + \xi_2) / (S_{11}^E + S_{12}^E) \quad (4)$$

식(1)에 식(4)를 대입하면 박막의 $e_{31,f}$ 가 유도되어진다.

$$D_3 = \frac{d_{31}}{S_{11}^E + S_{12}^E} + (\xi_1 + \xi_2) = e_{31,f}(\xi_1 + \xi_2) \quad (5)$$

압전 박막의 두께는 cantilever 두께 보다 매우 얇다고 가정하면, ξ_1 과 ξ_2 이 압전 박막의 전체 두께에 대해서 일정한 값을 갖는다고 가정할 수 있으며, 그들의 값은 cantilever의 표면 strain과 동일하다고 가정하여 나타낼 수 있다.

Transverse strain ξ_2 는 longitudinal strain ξ_1 과 poisson's coefficient ν_c 에 의해서 $\xi_2 = \nu_c \xi_1$ 같이 나타낼 수 있으며, 식(5)의 electric displacement 는 다음과 같이 표현되어진다.

$$D_3 = e_{31,f}(1 - \nu_c) \xi_1 \quad (6)$$

Fig. 2에서 cantilever의 z축 방향으로의 기계적 변형(deflection)은 다음과 같이 수식으로 나타낼 수 있다.

$$z = \frac{F}{6YI} (3lx^2 - x^3), \quad I = \frac{bh^3}{12} \quad (7)$$

F는 cantilever 휨(bending)에 적용된 힘이며, l, b, h는 cantilever의 길이, 폭, 두께이며, Y는 cantilever의 영률(Young's modulus)이다. x=l 인 경우 cantilever의 끝을 나타내며, 이때의 cantilever의 최대 변위 z_l 은

$$z_l = \frac{Fl^3}{3YI} \quad (8)$$

로 나타낼 수 있다. Fig. 2에서 cantilever의 변형에 의한 곡률 반경 R은 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2z}{dx^2} \quad (9)$$

식(9)에 식(7), (8)을 대입하면 곡률 반경 R을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{R} = \frac{3z_l(l-x)}{l^3} \quad (10)$$

상부 전극 아래에 놓여있는 cantilever의 x축 방향의

스트레인 ξ_1 은 다음과 같다.

$$\xi_1 = \frac{h}{2R} \quad (11)$$

식(6)에 식(10),(11)을 대입하고, 전극이 사각형이라 가정하면 단위 길이의 electric displacement D_3 는 다음식과 같다.

$$D_3 = Q(x)/wdx \quad (12)$$

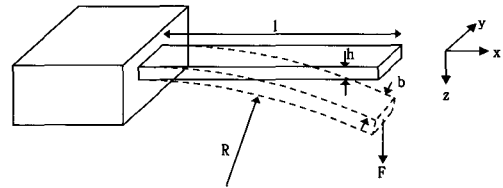


Fig. 2 Concept diagram of deflected piezoelectric cantilever by outer bulk piezo-actuator

여기서 w는 전극의 폭을 나타낸 것이며, cantilever의 상부 전극 상에 총 전하량(Q)는 다음과 같이 식(12)를 적분하여 계산될 수 있다.

$$Q = \frac{3e_{31,f}whz_l(l-x)}{2l^3} \int_{x_0}^{x_1} (l-x) dx \quad (13)$$

x_0 과 x_1 는 전극의 양끝점이며, 식(13)으로부터 transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ 는 전하량(Q)과 cantilever 끝단의 변위와 관계 지어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$e_{31,f} = \frac{2l^3 Q}{3whz_l(1-\nu_c)(l(x_1-x_0) - (x_1^2-x_0^2)/2)} \quad (14)$$

Cantilever의 clamping 결과로부터 식(5)와 (6)으로부터 transverse piezoelectric coefficients는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$e_{31,f} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (15)$$

$$d_{33,f} = d_{33} - \frac{2s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} d_{31} = d_{33} - 2s_{13}^E e_{31,f} \quad (16)$$

3. 실험 결과

3.1 후막 PZT의 제조 및 특성

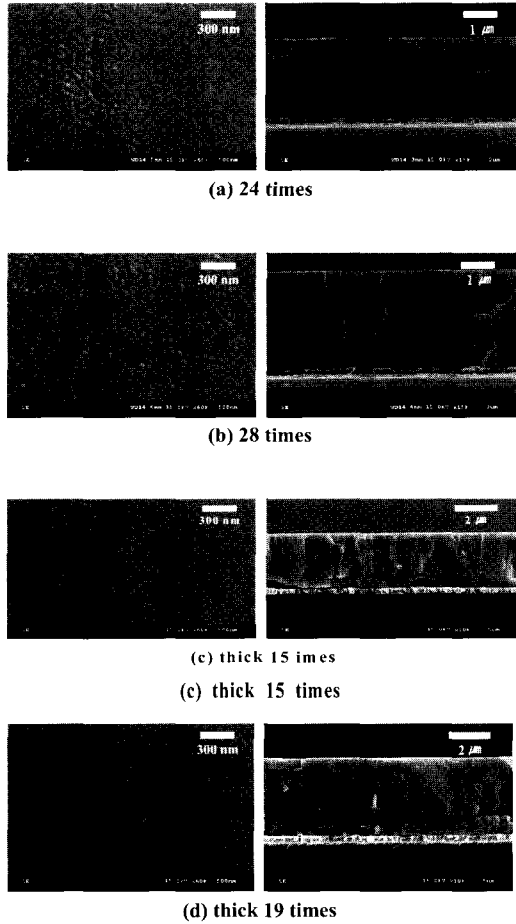


Fig. 3 FESEM micrographs of PZT films at various film thicknesses

Fig. 3은 두께 변화에 따른 PZT 막의 FESEM 표면 및 단면 관찰 사진이다. 표면 사진을 통해 두께 변화에 따른 PZT 막의 표면 미세 조직에서 조밀한 막을 얻은 것을 알 수 있었다. 단면 사진으로부터 24, 28회 코팅된 PZT 막의 두께는 각각 2.8 및 3.3 μm 이었으며, 그 결과 단위공정 당 약 1100 ~ 1200Å 정도의 두께로 막이 형성되었다. 또한 단면 사진으로부터, columnar 구조를 갖는 것을 알 수 있었으며 내부 구조 또한 매우 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. Thick PZT의 경우 15, 19회 코팅된 막의 두께는 각각 3.8 및 4.4 μm 이었으며, 단위공정 당 약 2300~2400Å 두께로 막이 형성되었다. 단면 구조에서는 일부 columnar 구조가 나타났으며, 이는

두께가 증가됨에 따라 점차 감소되었다. 4.4 μm 의 후막두께는 EPFL에서 보고된 결과인 4 μm 와 유사한 결과였다.⁽⁶⁾

Fig. 4는 두께 변화에 따른 PZT 막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. PZT 막은 perovskite 구조로 완전 결정화되었음을 알 수 있었다. 24 및 28회 코팅된 경우 매우 강한 (111) 주배향성이 관찰되었다. Thick PZT 경우 (111)배향에 비해 (100), (200)배향성이 우세하게 관찰되었다.

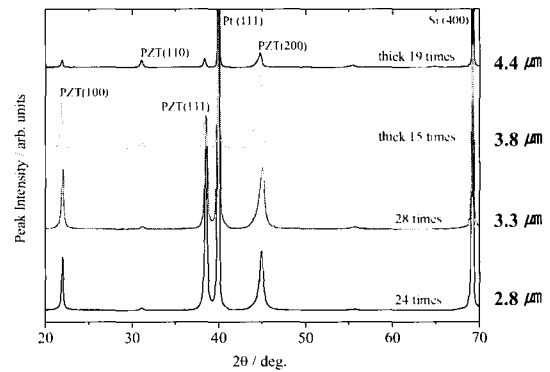


Fig. 4 XRD patterns of PZT films with various thicknesses

Fig. 5는 두께 증가에 따른 PZT 막의 유전율과 유전 손실을 나타낸 것이다. 24회 및 28회 증착된 PZT 막의 경우 유전율이 1kHz에서 900 정도로 일정하였으며, 유전 손실은 3.0% 내외의 값을 나타내었다. Thick PZT의 경우 유전율이 약 1500~1650 이었으며 유전 손실은 약 2.5%내외로 나타났다. Kalpat 등에 의하면, (100) 배향성의 PZT는 (111) 배향성의 PZT 보다 높은 유전율을 가지고 있기 때문이다.⁽⁷⁾

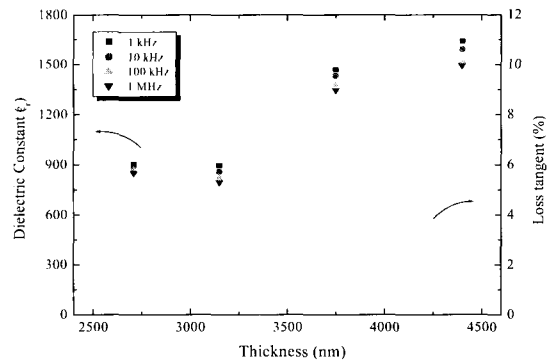


Fig. 5 Dielectric constant and loss of PZT films with various thicknesses

Fig. 6은 두께 증가에 따른 PZT 박막의 P-E 특성 변화를 나타낸 것이다. PZT 막의 두께가 증가됨에 따라 28회 코팅된 3.3 μ m PZT막의 경우 200kV/cm의 전기장 하에서 약 30 μ C/cm² 정도의 값을 나타냈으며, 항전계는 약 60 kV/cm 내외로 나타났다. Thick PZT의 경우 잔류분극 값과 항전계는 각각 26~32 μ C/cm², 33~35kV/cm로 나타났다.

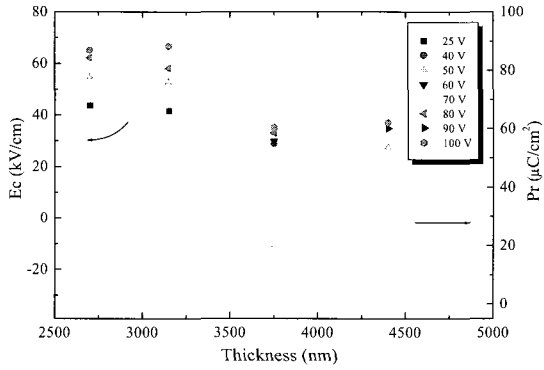


Fig. 6 P-E characteristics of PZT films at various thicknesses

3.2 후막 PZT의 $e_{31,f}$ 측정 장치 제작 및 평가

Fig. 7과 같이 압전 후막의 기계적 변형에 따른 전기적 특성을 평가하기 위한 방법으로 $e_{31,f}$ 측정 장치를 제작하였으며, 이를 통해 제작한 압전 후막의 $e_{31,f}$ 특성을 평가하였다.

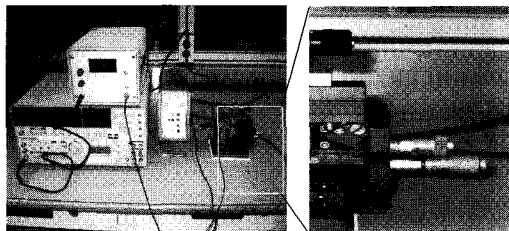


Fig. 7 System and jig for $e_{31,f}$ measurement

$e_{31,f}$ 평가 장치의 구성은 압전 후막의 외부 변형을 가하기 위해 벌크 압전 액추에이터를 사용하였으며, 압전 후막에서 발생하는 전하량을 증폭하여 전압 변화로 변환 출력하기 위해 전하증폭기를 사용하였다.

제작된 측정 장비의 test를 위해 $e_{31,f}$ 특성 측정을 위해 제작된 시편은 Si 기판 상에 하부 전극 Pt와 상부 전극 Pt 사이에 스크린 인쇄 방법으로 10~15 μ m 두께의 PZT 후막을 형성하여 제조하였다. Fig. 8은 압전 후막을

변형 주파수를 변화시켰을 때 압전 후막 표면에 발생하는 전하량 및 $e_{31,f}$ 의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 8 (a)는 시편 I의 경우에 있어서 제작된 압전 후막으로부터 발생하는 전하의 전하량 변화를 전압 변화로 나타낸 것으로, 25% duty 구형파로 구동되는 벌크 압전 액추에이터를 이용하여 압전 후막을 외부에서 일정한 주기로 변형을 주었을 때, 전하증폭기를 통해서 전압 변화로 나타나는 신호변화를 나타내었다. Fig. 8(a)에서 측정된 값과 제작된 시편의 구조를 고려하여 식 (14)를 통해 계산된 값을 Fig. 8 (b)에 나타내었다. 시편 I의 경우 $e_{31,f}$ 의 절대 값이 3Hz에서 약 8C/m²에서 20Hz에서는 약 1.5 C/m²로 주파수 증가에 따라서 지속적으로 감소됨을 알 수 있었다. 이는 외부 힘에 대한 후막 압전체에서의 전하 발생시까지의 시간 지연 효과 때문인 것으로 생각되었다. 압전 후막에 대한 $e_{31,f}$ 특성측정은 일반적으로 사용하고 있는 압전 박막에 대한 측정을 한 EPFL의 보고와 차별되는 결과이었다.⁽⁵⁾ 차후 압전 후막에 대한 조성 및 공정에 따른 data base를 구축하는 것은 이를 이용한 마이크로 소자 설계 시 매우 중요할 것으로 생각되었다.

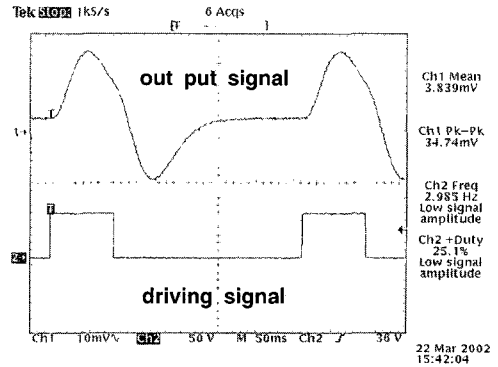


Fig. 8 (a) Output voltage of piezoelectric thick film (sample I) with external stress at 3Hz

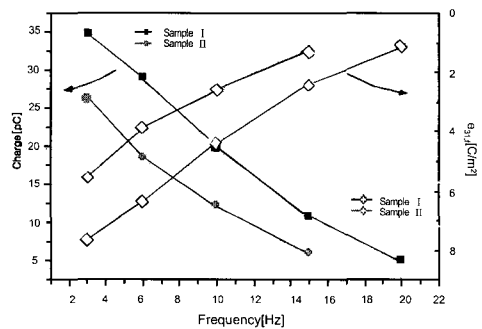


Fig. 8 (b) Induced charge and $e_{31,f}$ of piezoelectric thick films with frequency variations

4. 결론

(1) 제조된 후막 PZT 막의 두께 변화에 따른 미세 구조 및 특성 변화가 조사되었다. 제조된 2.8 μm 에서 4.4 μm 의 두께를 갖는 후막 PZT의 유전율, 유전 손실, 잔류 분극 값과 항전계는 각각 880~1650 at 1kHz, 2~3% at 1kHz, 26~32 $\mu\text{C}/\text{cm}$ 및 33~60kV/cm이었다.

(2) 압전 후막에 대한 transverse piezoelectric coefficient e_{31f} 를 측정하기 위한 tool을 set up하였으며, 스크린 인쇄된 후막 시편에 대한 test를 완료하였다.

(3) 차후 압전 후막 제조 및 평가 연구 결과를 활용하여 Sol-Gel 및 반도체 공정을 이용한 e_{31f} 평가 소자의 제작 및 평가 data base확보 그리고, 마이크로 액츄에이터 소자를 제조하고 변위 및 진동 속도 평가 등을 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광·열유체 마이크로부품 기술 개발 사업의 세부과제로서 수행중이며 이에 관계자 여러분께 감사의 말씀을 올립니다.

참 고 문 헌

- (1) C. C. Hsueh et al., 1993, "Sol Gel Derived Ferroelectric Thin Films in silicon Micromachining", Int. Ferro., pp. 3~21.
- (2) K. Yamashita et al., 2001, "High-Directivity Array of Ultrasonic Micro Sensor Using PZT Film on Si Diaphragm", Trans.'01. Int. Conf., 1133-02.
- (3) B.Xu et al., 2000, "Ferroelectric and anti ferroelectric films for microelectro mechanical systems applications", Thin Solid Films, p. 377, 712.
- (4) D. Kaewchinda et al 2000, "TEM characterization of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates", J. Eurp. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 1277.
- (5) M. A. Dubois, P. Muralt, 1999, "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient e_{31f} of AlN and Pb(Zr,Ti)O₃ thin film, Sensors & Actuators, p.77, pp. 106~112.
- (6) P. Muralt et al, 2002, "Piezoelectric Materials for the End Users", paper No. I-9.
- (7) S. Kalpat et al, 2001, "Effect of crystal orientation on dielectric properties of lead zirconium titanate thin films prepared by reactive RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 713.