

Sol-Gel 법으로 제조된 후막 PZT의 두께, 전극형상 및 분극 공정에 따른 $e_{31,f}$ 특성

박준식[†], 양성준, 박광범, 윤대원, 박효덕, 김승현^{*}, 강성군^{**},
최태훈^{***}, 이낙규^{***}, 나경환^{***}

Transverse Piezoelectric Coefficient ($e_{31,f}$) of Thick PZT films Fabricated by Sol-Gel Method with Thicknesses, Electrode Shapes and Poling Process

Joon-Shik Park, Seong-Jun Yang, Kwang-Bum Park, Dae-Won Yoon,
Hyo-Derk Park, Sung-Hyun Kim, Sung-Goon Kang,
Tae-Hoon Choi, Nak-Kyu Lee and Kyoung-Hoan Na

Key Words: Thick PZT film(후막 PZT), Transverse Piezoelectric Coefficient(횡 압전 계수), Sol-Gel(졸-겔), Poling(분극), Micro Actuator(마이크로 액츄에이터)

Abstract

Thick PZT films are required for the cases of micro actuators and sensors 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. Total 8 types of samples using thick PZT films with thicknesses, about $1\mu\text{m}$ and $2\mu\text{m}$, and Pt top electrodes shapes for measuring transverse piezoelectric coefficient ($e_{31,f}$) were fabricated using MEMS processes. They were characterized by fabricated $e_{31,f}$ measurement system before and after poling. $e_{31,f}$ values of samples after poling were higher than before poling. Those of $2\mu\text{m}$ thick PZT films were also higher than $1\mu\text{m}$ thick PZT films. And those with long electrodes as top electrodes were also higher than shorter.

1. 서론

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 있다¹⁻³⁾. 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 있다. MEMS 용 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. 두꺼운 PZT 막에 대한 연구가 최근 보고 되고 있으나, 균열 없는 재현성 있는 치밀한 박막의 제조가 용이하지 않아 두꺼운 PZT막의 미세구조 및 조성 제어 등에 대한 연구가 필요한 것으로 생각되었다⁴⁾. 따라서 Sol-Gel Multi-coated 후막 PZT와 반도체 공정을 이용한 $e_{31,f}$ 시편이 제조되었으며, 막의 두께,

주파수 변화, 전극 형상 및 분극 공정에 따른 $e_{31,f}$ 변화에 대해 조사 되었다⁵⁾.

2. 실험 방법 및 이론

2.1 후막 PZT 제조

(111) 배향성의 Pt(3500 Å)/Ti(400 Å)/SiO₂(3000 Å)/Si(525 μm)의 기판과, 2-methoxyetnaol (2-MOE)를 용매로 하여 조성비가 PbZrO₃/PbTiO₃ = 52/48에 10% Pb가 과잉된 0.4 M의 PZT sol이 사용되었다. 3500 rpm에서 30초 동안 spin coating된 PZT sol은 충분한 유기 용매의 제거를 위해 450 °C에서 10 분 동안 열처리 과정을 거친 후, 결정화를 위해 650 °C에서 2분간 연속적으로 건조되었다. 이를 단위 공정으로 하여 1 μm와 2 μm의 두께까지 단위 공정의 반복을 통한 PZT multi-layer 층을 형성 후, 최종적인 PZT 후막의 결정화를 위하여 650 °C, 30분 동안 어닐링을 실시하였다. Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM, Hitachi, S-4200)를 이용하여 PZT 막의 단면 형상이 관찰되었다. 전기적 특성 측정을 위해 하부 전극으로 Pt가 증착된 PZT 막에 일정한 두께의 Pt 전극을 증착 후, PZT 막의 내부 응력을 완화시키기 위해 650 °C, 30분간 어닐링이 실시되었다.

2.2 Sol-Gel Multi-coated 후막 PZT와 반도체 공정을 이용한 $e_{31,f}$ 측정 시편 제조

Sol-Gel Multi coated PZT막 및 MEMS공정을 이용하여 $e_{31,f}$ 측정 시편이 제조되었다. 제조 공정은 그림 1과 같다. 상부전극까지 증착된 기판을 상부전극, PZT 순으로 건식 식각하여 $e_{31,f}$ 측정 시편이 제조되었다. 이상과 같이 준비된 시편은 자체 제작된 $e_{31,f}$ 측정 장비로부터 두께와

분극 전후의 $e_{31,f}$ 값이 측정되었다⁶⁾.

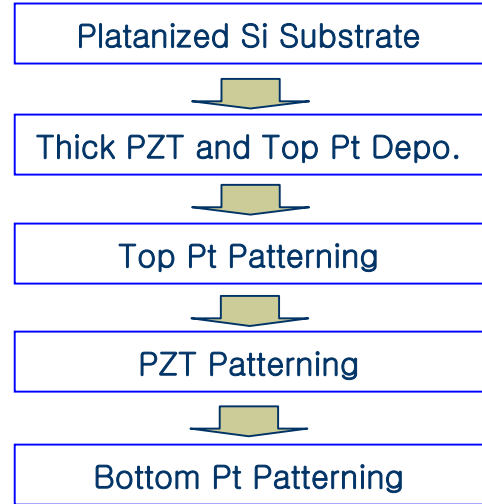


Fig. 1. MEMS process flow for fabrication of $e_{31,f}$ measurement samples

2.3 $e_{31,f}$ 측정 tool 및 이론

Transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ 측정 장치는 그림 2에 나타내었으며, 압전막의 외부 스트레인에 의해 발생하는 전하를 고정된 전극을 통해 측정할 수 있도록 하였다. 압전막에 가해지는 스트레인은 압전 액츄에이터를 이용하여 그림 2에서와 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 그림 3에서와 같이 cantilever의 기하학적 변형의 연속 방정식으로부터 계산될 수 있다.

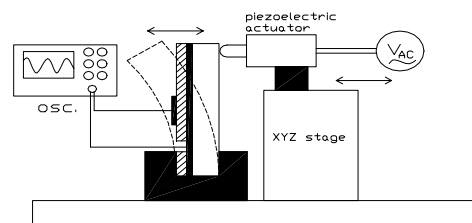


Fig. 2. Measurement tool for transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$

† 전자부품연구원 나노메카트로닉스센터
 E-mail : jspark@keti.re.kr
 TEL : (031)610-4246 FAX : (031)610-4148
 * 이노스텍 (주) 기술연구소
 ** 한양대학교 재료공학과
 *** 한국생산기술연구원 마이크로성형팀

그림 3에서 cantilever에 증착된 압전막은 균일하며, 압전막 표면에 수직하게 poled 되어있고, 전기장은 z축 방향으로 적용된다고 가정하면, 전기장(E_3)과 stress components(T_i)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. 그림 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 displacement는 다음과 같이 표현되어진다.

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

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

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

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

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

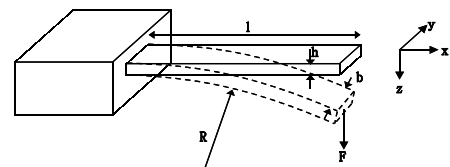


Fig.3. Concept diagram of deflected cantilever by actuator

으로 나타낼 수 있으며, 여기서 w 는 전극의 폭을 나타낸 것이며, cantilever의 상부 전극 상에 충전하량(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 관계지어 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

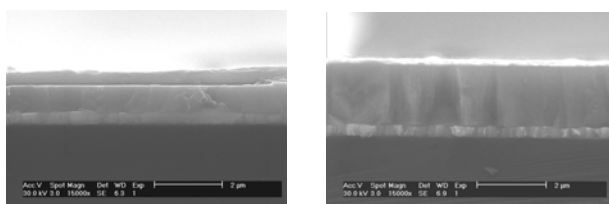
$$e_{31,f} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (15)$$

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

3. 실험 결과

3.1 후막 PZT의 두께 및 분극 공정에 따른 P-E 특성

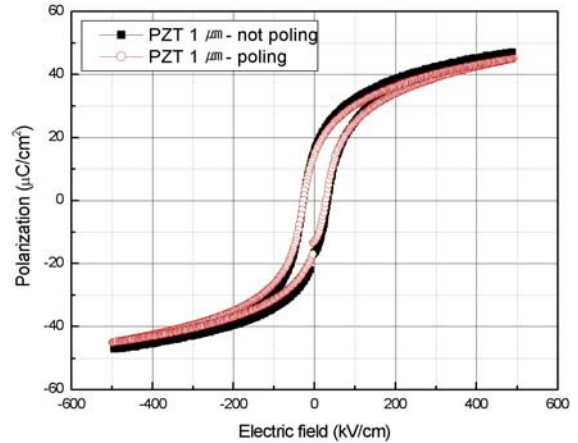
그림 4는 두께 변화에 따른 PZT 막의 FESEM 단면 관찰 사진이다. 단면 사진으로부터 columnar 구조를 갖는 것을 알 수 있었으며 내부 구조 또한 매우 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있었다.



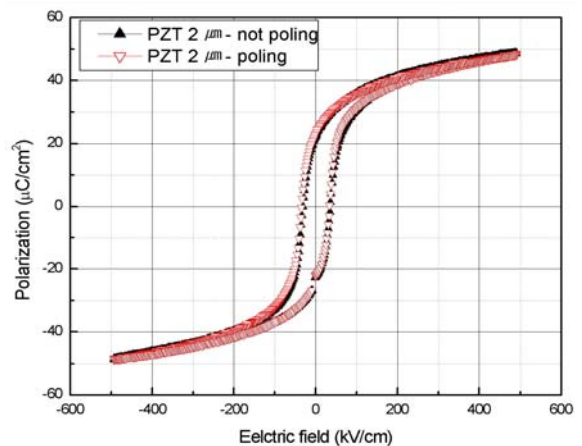
(a) 1 μ m thick PZT film (b) 2 μ m thick PZT film

Fig. 4. FESEM images of 1 and 2 μ m thick PZT films

그림 5는 1 μ m 및 2 μ m 두께의 PZT의 125kV/cm에서 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 분극공정 전후의 P-E특성을 나타낸 것이다. 1 μ m보다 2 μ m 두께의 PZT경우가 큰 Pr값을 나타내었으나, 분극전후의 Pr값은 큰 차이를 나타내지 않았다.



(a) 1 μ m thick PZT film



(b) 2 μ m thick PZT film

Fig. 5. P-E characteristics of 1 μ m and 2 μ m thick PZT films with or without poling process

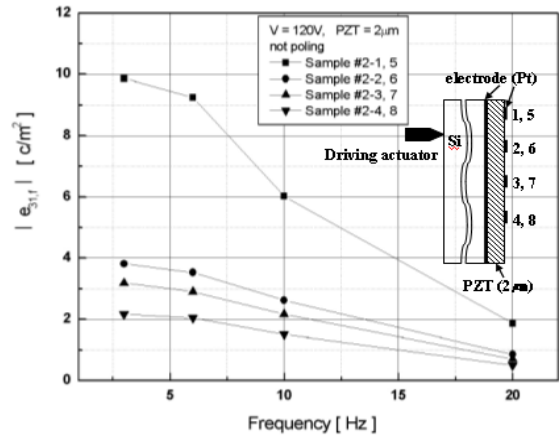
3.2 Sol-Gel Multi-coated 후막 PZT와 반도체 공정을 이용한 $e_{31,f}$ 제조 및 평가

제작된 $e_{31,f}$ 시편은 그림 6에 나타내었다. 제작된 시편은 $e_{31,f}$ 측정 장비를 이용하여 여러 주파수하에 두께와 전극의 형상, 분극 여부에 따른 $e_{31,f}$ 를 평가 하였다. 분극 공정은 125kV/cm에서 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 수행되었다. 그림 7은 여러 번

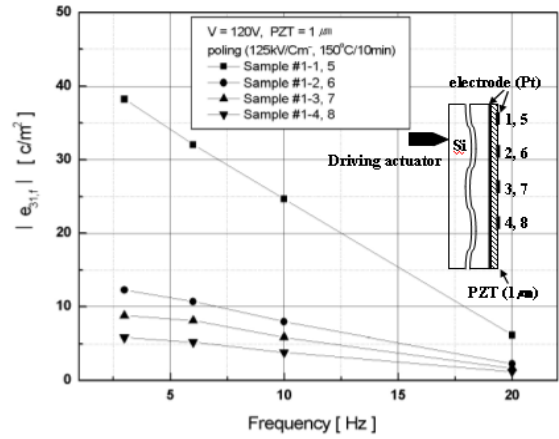
형 주파수하에 두께, 전극 형상 그리고 분극 여부에 따른 $e_{31,f}$ 의 변화가 측정된 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편이 주파수 증가에 대하여 $e_{31,f}$ 값이 감소하는 경향을 나타냈으며, 또한 전극 형상에 대해 전극의 길이가 감소할수록 $e_{31,f}$ 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 분극 전보다 분극 후에 그 특성이 현저히 증가됨을 확인할 수 있었으며, 인가 주파수와 두께, 전극 형상에 대해서는 분극전과 같은 경향을 나타내었다. 따라서, 120V로 일정하게 구동되는 외부 액츄에이터에 의해 변형을 가하였을 때, 두께 $2\mu\text{m}$ 의 PZT 막에 대해서 전극의 길이가 가장 긴 경우, 3 Hz에서 $125\text{kV}/\text{cm}$ 에서 150°C 에서 10분간 분극 후에 절대 값 $e_{31,f}$ 가 $47\text{C}/\text{m}^2$ 으로 최대 값을 나타내었다.



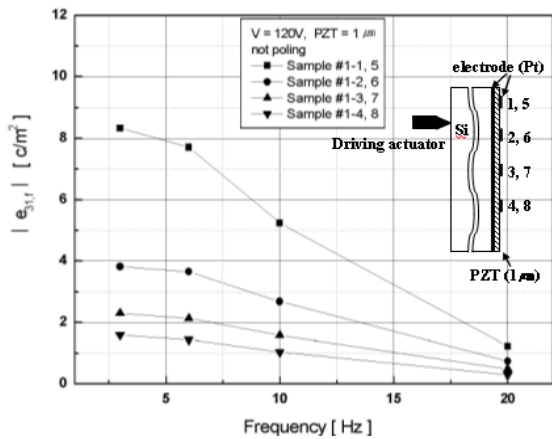
Fig. 6. Fabricated samples for measuring $e_{31,f}$



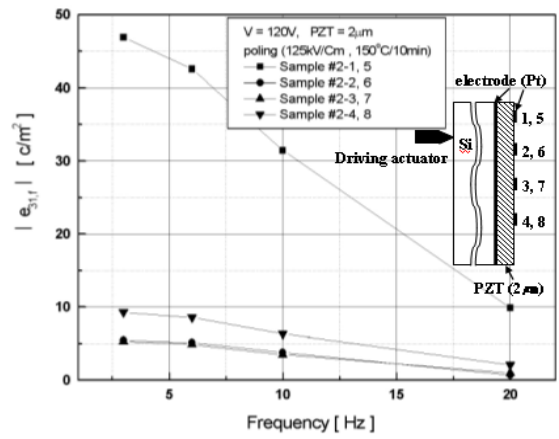
(b)



(c)



(a)



(d)

Fig. 7. Fabricated samples for measuring $e_{31,f}$

4. 결 론

Sol-Gel Multi-coated 후막 PZT와 반도체 공정을 이용한 $e_{31,f}$ 시편이 제조되었으며, 막의 두께, 주파수 변화, 전극 형상 및 분극 공정 여부에 따른 $e_{31,f}$ 변화에 대해 조사 되었다. 측정된 $e_{31,f}$ 값은 PZT 막의 두께가 증가할수록 상부 전극 길수록 크며 그리고, 분극 전 보다 분극 후에 그 특성이 현저히 증가됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 120V로 일정하게 구동되는 외부 액츄에이터에 의해 변형을 가하였을 때, 두께 $2\mu\text{m}$ 의 PZT에서 전극의 길이가 길수록, 3Hz에서 125kV/cm에서 150°C에서 10분간 분극 후에 절대 값 $e_{31,f}$ 가 $47\text{C}/\text{m}^2$ 으로 최대 값을 나타내었다. 차후 조성 변화와 보다 두꺼운 후막 PZT에 대한 $e_{31,f}$ 특성이 조사될 예정이다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광열유체 마이크로 부품 기술개발 사업의 세부과제로서 수행 중이며 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다. 또한, 실험에 도움을 주신 (주)하주테크의 신상현 팀장께도 감사드립니다.

참고문헌

- (1) C.-C. Hsueh et al, "Sol-Gel Derived Ferroelectric Thin Films in silicon Micromachining", Int. Ferro., 3,21 (1993)
- (2) K. Yamashita et al, "High-Directivity Array of Ultrasonic Micro Sensor Using PZT Film on Si Diaphragm", Trans. '01. Int. Conf., 1B3-02, (2001)
- (3) B.Xu et al, "Ferroelectric and anti-ferroelectric films for microelectro-mechanical systems applications", Thin Solid Films, 377, 712 (2000)
- (4) D. Kaewchinda et al, "TEM characterization of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates", J. Eurp. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 1277 (2000)
- (5) M. A. Dubois, P. Muralt, "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of AlN and Pb(Zr,Ti)O₃ thin film, Sensors & Actuators, 77, pp. 106-112 (1999)
- (6) 박준식 외, "마이크로 압전 액츄에이터용 후막 PZT의 제조 및 특성", 2002년 추계 대한기계학회 발표, COEX, pp.119~124(2002)