

Effect of Post-Annealing on the Microstructure and Electrical Properties of PMN-PZT Films Prepared by Aerosol Deposition Process

Byung-Dong Hahn,[†] Kwan-Ho Ko,* Dong-Soo Park, Jong-Jin Choi,
Woon-Ha Yoon, Chan Park,* and Doh-Yeon Kim**

Department of Future Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Gyeongnam 641-010, Korea

*Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received November 21, 2005; Accepted December 16, 2005)

후열처리 공정이 에어로졸 증착법에 의해 제조된 PMN-PZT 막의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향

한병동[†] · 고관호* · 박동수 · 최종진 · 윤운하 · 박 찬* · 김도연**

한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부

*부경대학교 신소재공학부

**서울대학교 재료공학부

(2005년 11월 21일 접수; 2005년 12월 16일 승인)

ABSTRACT

PMN-PZT films with thickness of 5 μm were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at room temperature using aerosol deposition process. The films showed fairly dense microstructure without any crack. XRD and TEM analysis revealed that the films consisted of randomly oriented nanocrystalline and amorphous phases. Post-annealing process was employed to induce crystallization and grain growth of the as-deposited films and to improve the electrical properties. The annealed film showed markedly improved electrical properties in comparison with as-deposited film. The film after annealing at 700°C for 1 h exhibited the best electrical properties. Dielectric constant (ϵ_r), remanent polarization (P_r) and piezoelectric constant (d_{33}) were 1050, 13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 120 pC/N, respectively.

Key words : PMN-PZT films, Aerosol deposition process, Post-annealing process, Electrical Properties

1. 서 론

대표적인 압전재료인 PZT는 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 성질을 가지고 있어 벌크 뿐만 아니라 필름 형태로 여러 가지 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다.¹⁾ 특히, 최근 전자-기계 복합 부품의 극소화 및 집적화에 대한 요구는 MEMS(Microelectromechanical system)라 불리는 마이크로 디바이스와 마이크로 시스템에 대한 활발한 연구로 이어지고 있으며,²⁾ MEMS 기술을 이용한 센서 및 액추에이터의 제작에 있어서 고감도, 고출력, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지는 PZT 기반소자에 대해 많은 관심이 집중되고 있다.^{3,4)} MEMS는 Si 기판위에 센서, 액추에이터, 트랜스듀서와 같은 능동 부품이 집적화된 구조로 이루어져 있으며, 치밀하고 우수한 압전 특성

을 가지는 막의 제조는 MEMS 응용에 있어서 가장 중요한 공정중의 하나라 할 수 있다.

PZT 압전 막을 제조하는 방법은 제조 가능한 막의 두께에 따라 크게 박막 및 후막 공정으로 나누어진다. Sol-gel 법은 가장 많이 사용되는 PZT 박막 제조 공정 중의 하나로서 낮은 공정온도와 우수한 전기적 물성을 가지는 막을 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 그러나, 한번의 코팅 공정으로 1 μm 이상 두께의 막을 얻기 힘들며, 반복 코팅 공정을 통해 10 μm 이상의 두꺼운 막을 제조할 수 있으나 이 경우 막내에 균열이 발생하기 쉽다.⁵⁾ 한편, 외부 전기장에 따른 압전 센서 혹은 액추에이터의 감도나 출력의 세기는 압전 막의 부피에 비례하므로,⁶⁾ 고감도, 고출력의 압전 부품을 제조하기 위해서는 압전 막이 수십 마이크로미터 이상의 충분한 두께를 가져야 한다. 이러한 두께의 후막을 얻기 위해서는 기존의 박막 공정으로는 불가능하며, screen-printing,⁷⁾ modified sol-gel법⁸⁾ 등의 후막 제조 공정을 사용해야만 한다. 그러나, 이 방법들은 근본적으로 세라믹 분말의 소결을 기초로 하기 때문에 900°C

[†]Corresponding author : Byung-Dong Hahn
E-mail : cera72@kmail.kimm.re.kr
Tel : +82-55-280-3341 Fax : +82-55-280-3399

이상의 높은 공정 온도를 요구하며, 따라서 Si이 기판으로 사용될 경우, 고온에서 Si 기판과 막 사이의 계면 반응을 피할 수 없다.⁹⁾ 최근에는 후막 공정 온도를 낮추기 위해 낮은 용융점을 가지는 소결 조제를 사용하는 연구가 많이 진행되고 있으나, 소결조제로부터 발생하는 비압전상인 액상이 막의 압전 특성을 저하시키는 문제점이 있다.¹⁰⁾

에어로졸 증착법은 고밀도의 세라믹 막을 고속으로 제조할 수 있는 새로운 막 형성기술로서, 1 μm 이하의 박막 뿐만 아니라 수백 μm 이상의 치밀한 후막을 단시간에 얻을 수 있어 최근 많은 관심을 모으고 있는 공정이다.¹¹⁻¹³⁾ 이 방법은 출발 원료로서 분말을 사용하며, 노즐을 통해 빠른 속도로 분사되는 분말 입자가 기판에 충돌함으로써 막이 형성된다. 에어로졸 증착법의 특징중의 하나는 세라믹 막 증착이 상온에서 이루어진다는 점이다. 따라서, 증착시 기판과 막 사이에 어떠한 계면반응도 일어나지 않으며, 고분자나 금속과 같은 다양한 재료가 기판으로 사용될 수 있다. 또한 출발 분말과 증착된 막 사이의 조성의 변화가 없으므로, 복잡한 조성의 화합물로 구성된 막을 쉽게 제조할 수 있다는 장점도 가진다.

본 연구에서는 에어로졸 증착법을 사용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 치밀한 PMN-PZT 막을 형성하였다. 벌크 시편의 경우, PMN과 PZT가 고용된 PMN-PZT는 단상 PMN, 단상 PZT보다 우수한 압전 및 유전 특성을 나타낸다고 알려져 있으며,¹⁴⁾ 일반적으로 높은 압전 상수를 요구하는 압전 액츄에이터에 주로 사용되는 조성이다. 상온에서 증착된 PMN-PZT막의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 후열처리공정을 도입하였고, 열처리 조건에 따른 PMN-PZT 막의 미세구조와 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

에어로졸 증착법을 통한 PMN-PZT 막 제조를 위해 출발 분말로서 일본 Hayashi사의 분말(HIZIRCO AC, Hayashi Chemical Industry Co., Kyoto, Japan)을 사용하였다. 이 상용 분말은 압전 액츄에이터 제조에 사용되는 분말로서, X-ray fluorescence spectrometer(PW 2400, Philips Electronic Instruments Co., Eindhoven, Netherlands)를 통해 Table 1과 같이 SrO가 소량 첨가된 0.3PMN-0.7PZT[0.3(Pb, Sr)(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O₃-0.7Pb(Zr, Ti)O₃]분말로 분석되었다. 또한 입도분석기(LS230, Beckman Coulter Inc., Fullerton, CA, USA)

Table 1. Chemical Composition of Commercial Powder Used for the Study

Chemical composition (wt%)					
PbO	SrO	MgO	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂
65.9	1.7	2.2	10.7	10.1	9.3

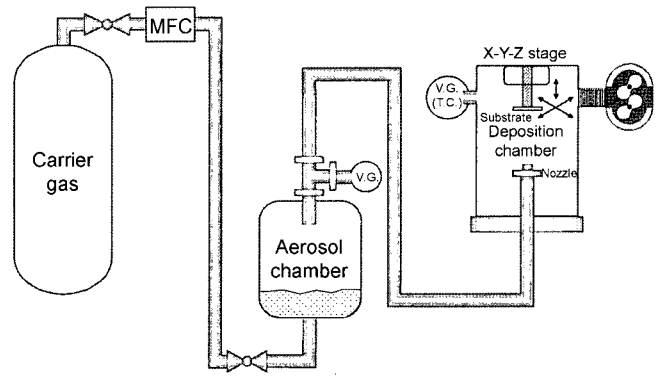


Fig. 1. Schematic diagram of aerosol deposition apparatus.

를 사용하여 입도를 분석하였고, 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol Co., Tokyo, Japan)과 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F, Jeol Co., Tokyo, Japan)을 통해 입자의 형상 및 크기를 조사하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 에어로졸 증착 장비의 개략도이다. Aerosol chamber에 PMN-PZT 상용 분말을 투입하였고, 이와 연결된 deposition chamber내에 증착이 일어날 기판을 설치하였다. Aerosol chamber 내의 분말을 1~10 liter/min 유속의 반송 가스를 사용하여 deposition chamber 내로 공급하였으며, 5 × 0.5 mm² 크기의 직사각형 형태의 노즐을 통과하여 분말이 빠른 속도로 기판에 충돌하면서 PMN-PZT막이 증착되었다. Deposition chamber에 연결된 진공펌프에 의해 증착 공정중에 aerosol chamber와 deposition chamber는 각각 600 Torr, 1 Torr 이하의 진공으로 유지되었다. Aerosol chamber와 deposition chamber 간의 내부 압력 차이와 반송가스에 의해 기판을 향한 분말 입자의 흐름이 가속화된다. 반송가스로는 산소가스가 사용되었으며, 기판과 노즐간 거리는 5 mm였다. 증착시 기판에 부착된 XY stage를 작동시킴으로써 대면적의 막 형성이 가능하다. 본 연구에서 증착된 막의 면적은 5 × 12 mm²였으며, 증착시간 5분만에 약 5 μm 두께의 막이 형성되었다. 증착된 막의 후열처리는 전기로를 사용하여 공기중에서 500, 600, 700°C에서 각각 1시간 동안 이루어졌다.

출발분말과 증착된 막, 후열처리된 막 사이의 조성 및 상변화를 조사하기 위해 X-ray diffractometer(D-MAX 2200, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 X-선 회절분석을 하였다. 열처리 전후 막 표면과 단면의 미세조직 관찰을 위해 전계 방사형 주사전자현미경을 사용했으며, 막내의 입자 크기를 측정하기 위해 이미지 분석 프로그램(Image-Pro Plus, Media Cybernetics Inc., Silver Spring, MD, USA)을 이용하였다. 또한 일반적인 TEM 시편준비법을 거쳐 막에 대한 TEM 분석을 하였다. PMN-PZT막의 전기적 특성 평가를 위해 sputtering을 이용하여 2 × 2 mm²의 Pt 전극을 PMN-PZT 막 표면에 약 200 nm 두께로 증

착하여 상부전극으로 사용하였다. 막의 유전상수와 유전손실은 impedance analyzer(E4991A, Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 1 MHz의 주파수에서 측정하였으며, 잔류분극(P_r), 항전계(E_c) 등의 강유전 특성은 Precision LC(Radiant Technologies Inc., Albuquerque, NM, USA)을 이용한 P-E 이력곡선으로부터 얻었다. 또한 PMN-PZT 막의 압전상수 d_{33} 값은 역압전효과를 이용한 laser interferometer(OFV-5000, Polytec GMBH, Waldbronn, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 측정에 앞서 300 kV/cm의 전장에서 3분동안 막을 분극처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 PMN-PZT 상용분말의 입도분석 결과와 분말 입자의 크기 및 형상을 전자현미경을 통해 관찰한 것이다. 입도 분석 결과, 출발 분말은 0.1~5 μm 의 크기 범위를 가지고 있었으며, d_{50} 은 약 1 μm 이었다. 전계 방사형 주사전자현미경을 통해 관찰된 입자는 불규칙한 형상을 가지고 있었으며, 입자의 크기 분포는 입도분석 결과와 유사하였다. 분말 입자에 대한 주사

전자현미경 사진은 분말내의 응집입자들을 포함한 정보를 제공하므로, 단결정의 입자 크기를 조사하기 위해 투과전자현미경을 사용하였다. Fig. 2(c)의 투과전자현미경 사진에서 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 통해 단결정으로 판단되는 입자의 크기는 0.1~0.5 μm 의 범위를 가지고 있었다.

Fig. 3(a), (b)는 에어로졸 증착법을 통해 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 약 5 μm 의 두께로 증착된 PMN-PZT막의 단면을 전계 방사형 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진이다. 균일한 두께의 PMN-PZT막이 형성되었으며, 고상분말 입자를 사용하여 상온에서 증착하였음에도 불구하고, 막내에 어떠한 기공이나 균열도 발견되지 않아 치밀한 PMN-PZT막이 형성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 유리 기판 위에 증착된 약 10 μm 두께의 PMN-PZT막을 나타낸 사진으로서, 바닥의 문구가 선명하게 보여질 정도로 투명하고 치밀한 막이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 5는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 형성된 PMN-PZT막의 미세조직을 나타낸 투과전자현미경 사진과 SAED 패턴을 통해 국부적인 영역을 상분석한 결과이다. 막은 약 20 nm 이하의 미세한 결정립들과 비정질상으로 이루어 졌으며, 막 내의

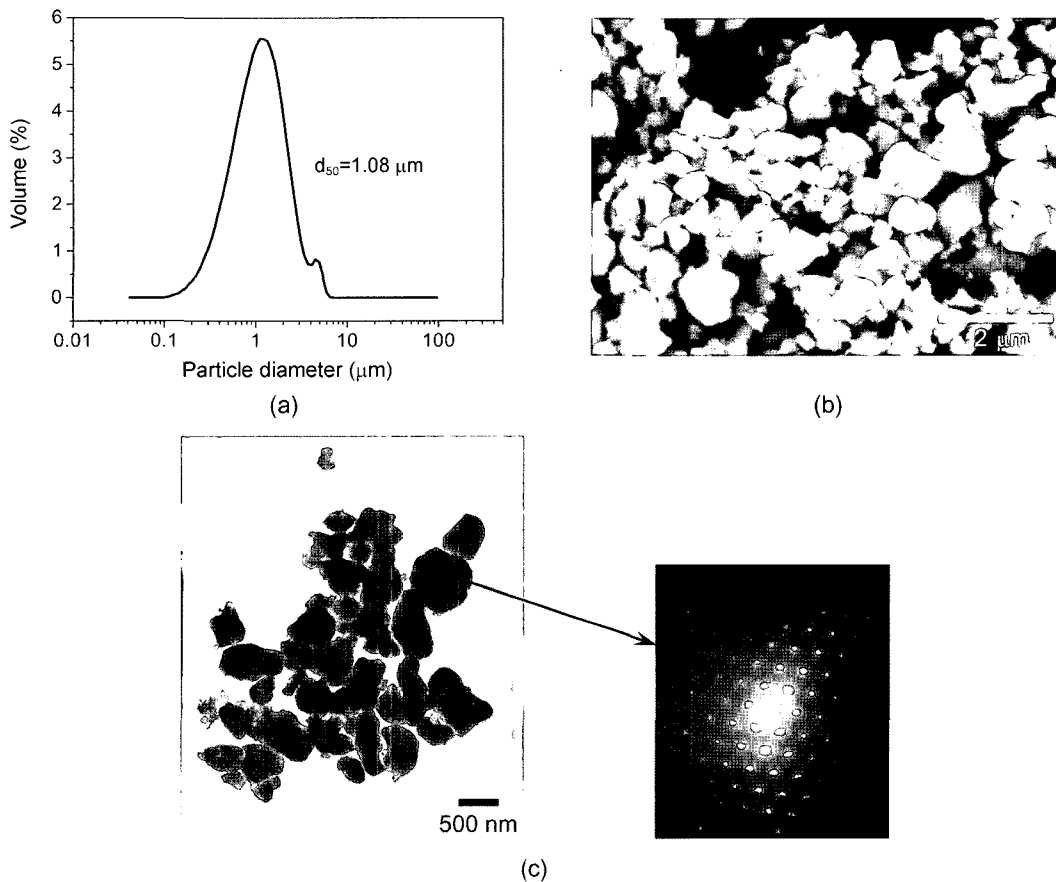


Fig. 2. Characterization of the powder used for the study; (a) particle size distribution, (b) FE-SEM image, and (c) TEM image and SAED pattern of the particle.

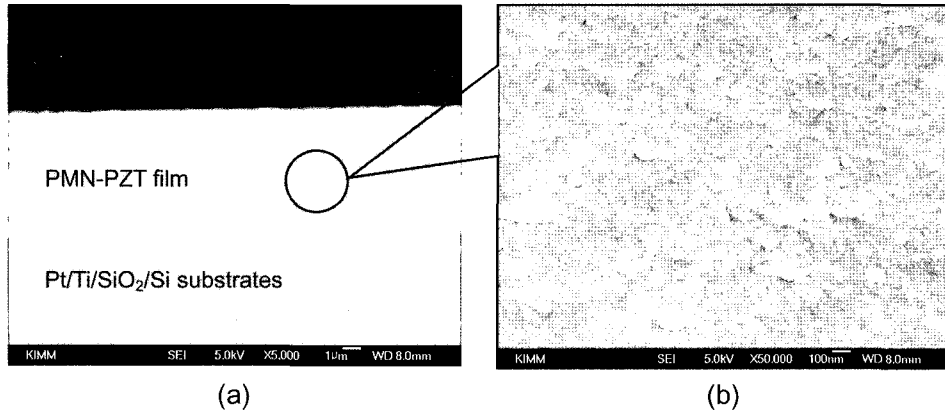


Fig. 3. FE-SEM micrographs showing cross-sectional view of the as-deposited PMN-PZT film on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate; (a) low magnification image and (b) high magnification image for the selected area.

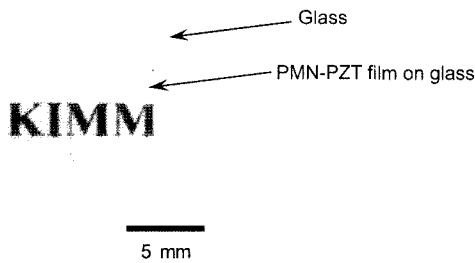


Fig. 4. Transparent PMN-PZT film deposited on glass substrate.

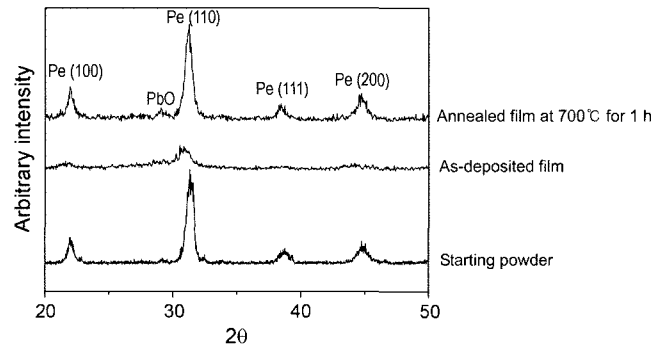


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for starting powder, as-deposited film and the film annealed at 700°C for 1 h (Pe : perovskite phase).

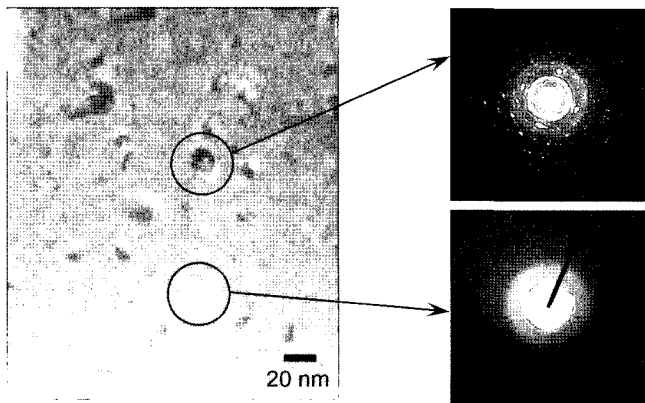


Fig. 5. TEM micrograph and SAED patterns of the indicated areas of as-deposited PMN-PZT film.

결정립의 크기가 출발 분말내의 입자(Fig. 2(c))에 비해 매우 작은 것으로 보아 에어로졸 증착 공정시에 출발 분말 입자들이 작은 크기로 파괴되면서 PMN-PZT막이 형성되었을 것으로 추정된다. 분말 입자가 매우 빠른 속도로 기판에 충돌하면서 입자와 기판간의 충돌 그리고 입자간 충돌에 의해 높은 에너지가 입자에 가해지고, 이에 따라 입자 크기가 작아지고, 입자가 결정성을 잃으면서 비정질상

이 형성된 것으로 보이며, 이러한 현상은 기계적인 밀링을 통해 마이크론 크기의 PZT 분말에 높은 에너지를 가했을 경우, 분말 입자가 나노 크기로 작아지고, 비정질화된다는 보고와 유사하다.^{15,16} 출발 분말과 상온 증착 막, 그리고 이를 700°C에서 1시간 동안 후열처리한 막에 대한 결정성을 조사하기 위해 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 출발 분말에는 파이로클로어상이 없었으며, 전형적인 페로브스카이트 결정상을 나타냈다. 상온 증착막의 경우, 결정학적 배향성이 없었으며, 분말의 경우보다 X-선 회절 피크 강도가 낮았고, 피크 폭도 다소 넓었다. 피크 강도의 감소와 폭의 증가는 분석 시료의 결정성 저하와 결정입자의 크기 감소에 의한 것으로 알려져 있으며,¹⁷ 따라서, 증착막이 비정질상과 미세한 결정립들로 이루어졌다는 Fig. 5의 TEM 관찰결과와 Fig. 6의 X-선 분석결과는 서로 잘 부합한다. 또한 상온 증착시 막의 결정성은 저하되었으나 파이로클로어상은 생성되지 않았다. 증착된 막을 열처리한 후에도 파이로클로어상은 검출되지 않았으며, X-선 회절패턴이 출발 분말과 매우 유사했

는데, 열처리를 통해 막내의 비정질상이 결정화되면서 X-선 회절 피크의 강도가 커지고, 피크 폭도 좁아져 결정입자들로 구성된 분말의 회절패턴과 비슷해진 것으로 보인다. PMN-PZT와 같이 다성분계 압전 막의 경우, 릴랙서(Relaxor)가 첨가되었기 때문에 막 제조시 열처리에 의한 결정화 단계에서 비압전상인 파이로클로어상이 생성되기 쉽고, 복잡한 조성으로 이루어져 있으므로 정확한 조성 제어가 어려워 기존의 솔젤법과 같은 화학적인 방법으로는 막 제조가 쉽지 않다. 물리적 증착법의 하나인 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition)은 타겟의 조성과 같은 조성의 막을 얻을 수 있어 다성분계 산화물 막 제조에 널리 사용되는 방법이지만, 증착시 기판이 600°C 이상 고온까지 가열되기 때문에 납을 포함하는 계의 경우, PbO의 휘발이 발생하기 쉬워 막 조성이 변하는 문제점이 있다.¹⁸⁾ 반면 에어로졸 증착법은 상온 공정이므로 PbO 휘발의 문제가 없으며, 증착 전후 조성의 차이가 없으므로 다성분계 막의 조성을 자유롭게 제어할 수 있다는 장점을 가지며, 막 증착 및 열처리 과정에서 비압전상인 파이로클로어상이 생성되지 않는다.

Fig. 7은 상온에서 증착된 PMN-PZT막과 이를 500, 600, 700°C에서 각각 1시간 동안 열처리한 막의 표면을 전계 방사형 주사전자현미경을 사용하여 관찰한 사진이다. 700°C-1h 열처리후에도 막은 기판으로부터 분리되지 않고 잘 유

지되었으며, 기공이 없는 치밀한 조직을 나타냈고, 모든 시편들에서 파이로클로어로 추정되는 상은 관찰되지 않았다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 막내의 입자 크기는 현저하게 증가하여 700°C-1h 열처리 시편의 경우, 이미지 분석을 통해 평균 입경이 약 80 nm인 입자들로 구성되어 있음을 확인하였다. 700°C에서 1시간 동안 열처리한 시편의 투과전자현미경 사진과 SAED 패턴을 Fig. 8에 제시하

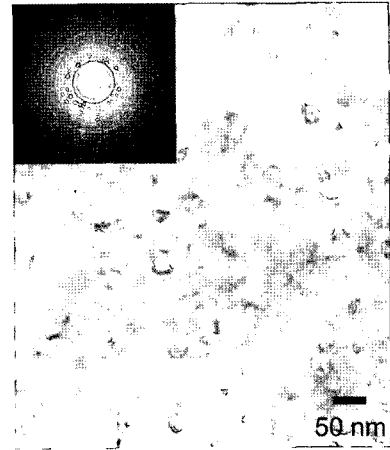


Fig. 8. TEM micrograph and SAED pattern of the film annealed at 700°C for 1 h.

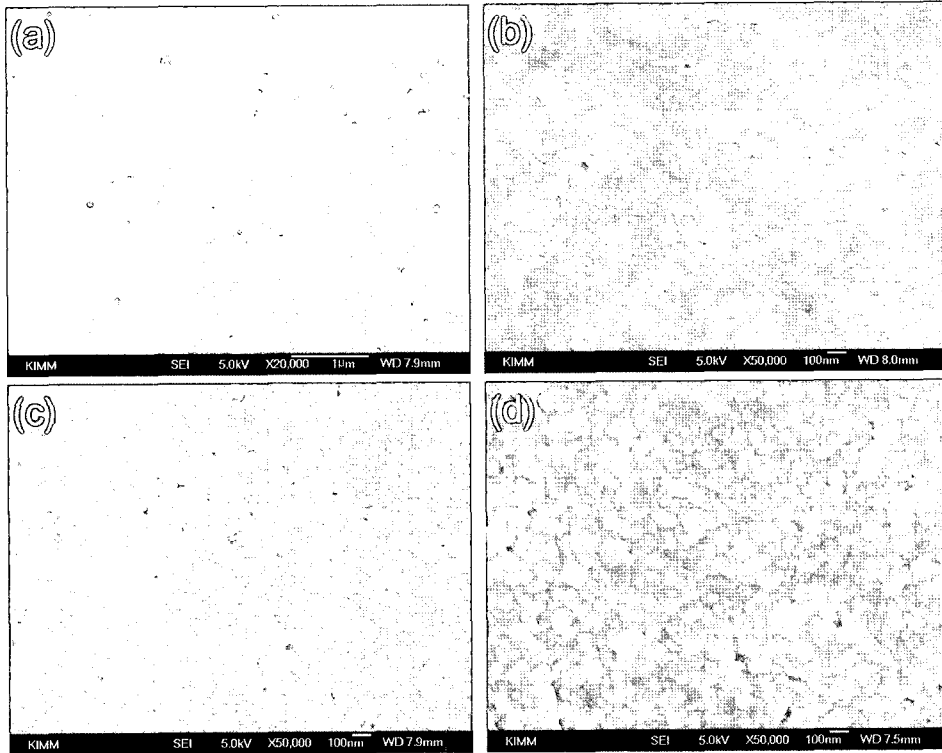


Fig. 7. FE-SEM micrographs for the PMN-PZT films; (a) as-deposited, (b) after annealing at 500°C for 1 h, (c) after annealing at 600°C for 1 h, and (d) after annealing at 700°C for 1 h.

였다. SAED 패턴으로부터 막이 다결정상 입자들로 이루어져 있음을 확인했으며, 이는 열처리를 통해 막내의 비정질상이 완전히 결정화되었음을 의미한다. 또한 Fig. 5의 상온 증착막의 TEM 사진과 비교해 볼 때 열처리를 통해 막내의 결정입자들이 두드러지게 성장하였음을 알 수 있다.

Fig. 9는 열처리 전후의 PMN-PZT 막에 대해 1 MHz 주

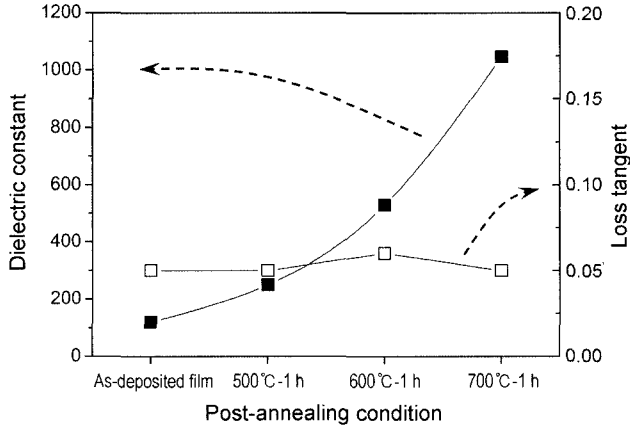


Fig. 9. Variations of dielectric constant and loss tangent of the film according to annealing condition.

파수에서 측정된 상온 유전상수와 유전손실값을 나타낸 것으로서, 상온에서 증착된 막을 열처리함에 따라 유전상수가 증가하였다. 상온 증착막의 경우, 약 120의 매우 낮은 유전상수를 가졌는데, 이는 막에 존재하는 저유전상인 비정질상과 나노 크기의 미세한 결정립들에 의한 결과로 추정된다. 또한 열처리 온도가 높아짐에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보였는데, 이는 XRD, TEM 분석 결과에서 밝혀진 바와 같이 열처리에 따른 막 결정성의 향상과 결정입자 크기의 증가가 기여한 것이다. 700°C-1h 열처리한 막이 약 1050의 유전상수값을 나타내어 열처리 전에 비해 유전상수가 약 9배 향상되었으며, 이 수치는 이미 보고된 에어로졸 증착법을 통해 제조된 PZT 막보다 약 1.5배 높은 값이다.¹⁹⁾ 유전손실값은 열처리 유무에 상관없이 0.05-0.06의 값을 나타냈다. 열처리 전후 각각의 막에 대한 P-E 강유전체 이력곡선을 일반적인 Sawyer-Tower 회로와 100 Hz의 교류전원을 사용하여 측정된 후 Fig. 10에 나타냈다. P-E 이력곡선으로부터 잔류분극(P_r), 항전계(E_c) 등의 강유전 특성값을 얻을 수 있으며, 이들을 Table 2에 열거하였다. 상온 증착막의 경우, 이력이 거의 발생하지 않았으며, 전기장과 분극 사이에 선형적인 관계를 나타냈다. 이러한 유형의 곡선은 자발분극이 없는

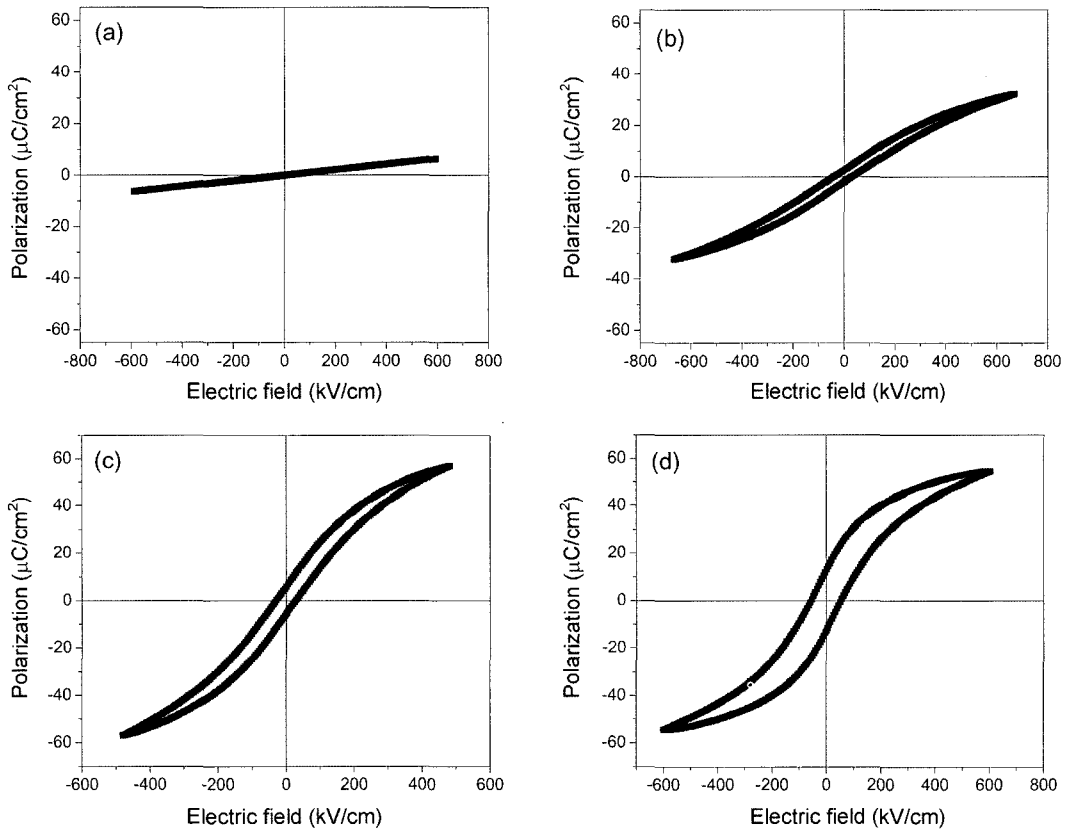
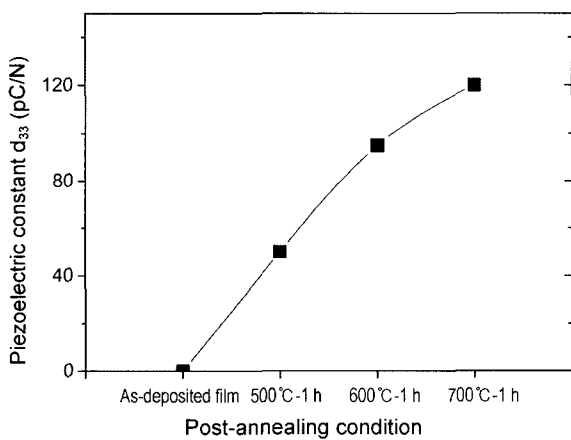


Fig. 10. Ferroelectric hysteresis loops of the PMN-PZT films; (a) as-deposited, (b) after annealing at 500°C for 1 h, (c) after annealing at 600°C for 1 h, and (d) after annealing at 700°C for 1 h.

Table 2. Ferroelectric Properties of PMN-PZT Films Annealed at Different Temperatures

	Remanent polarization ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Coercive field (kV/cm)
As-deposited film	0.1	8
500°C-1 h	2.5	38
600°C-1 h	5.7	32
700°C-1 h	13	54

상유전상(paraelectric phase)에서 관찰되는 것으로서,²⁰⁾ 막 내의 미세한 결정 입자를 둘러 싸고 있는 높은 분율의 비정질상에 의해 이력현상으로 대표되는 강유전 특성을 띠지 못하고 상유전상의 거동을 나타내는 것으로 생각된다. 상온에서 증착된 막을 열처리함에 따라 전형적인 강유전체의 특성을 나타내는 이력 곡선이 관찰되었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 대칭적이고 보다 직사각형에 가까운 이력곡선을 나타냈으며, 잔류분극과 항전계가 증가하는 경향을 보였다. 잔류분극과 같은 강유전 특성이 막의 결정성 및 입자 크기에 의존한다는 것은 잘 알려진 사실이며,²¹⁾ 열처리 온도가 높아짐에 따라 막의 결정성이 향상되고 입자 크기가 커져 잔류분극값이 증가한 것으로 보인다. 강유전체 막의 입자 크기가 클수록 입자내에 분역의 수가 많아져 다분역구조(multi-domain structure)를 가지게 되며, 이에 따라 외부 전기장에 의해 분극이 쉽게 반전된다.²²⁾ 따라서, 큰 입자로 구성된 강유전체 막은 더 높은 잔류분극값을 가지게 된다. 평균 입경 약 80 nm의 결정 입자로 이루어져 있는 700°C 열처리한 막의 경우, 가장 높은 13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극값을 나타냈는데, 이는 솔젤법으로 제조된 0.3PMN-0.7PZT 막의 잔류분극(10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)보다 높은 값이다.²³⁾ Fig. 11은 열처리 조건에 따른 PMN-PZT 막의 압전상수 d_{33} 값의 변화를 나타낸 것이다. 벌크 소결체와 달리 압전 막의 경우, 기판에 막이 결합되

**Fig. 11.** Variation of piezoelectric constant d_{33} of the film according to annealing condition.

어 있기 때문에 기판과 분리해서 압전 막의 순수한 변위값을 측정하는 것은 매우 어려우며, 따라서 압전 막의 압전 상수를 측정하기 위해 다양한 방법들이 연구되어져 왔다.²⁴⁻²⁷⁾ 이들중 double beam laser interferometer를 이용하여 압전변위를 측정하는 방법이 현재 가장 신뢰성 있는 측정법으로 알려져 있는데,^{25,28)} 이 방법은 압전 막의 표면과 기판 뒷면에 laser를 동시에 조사함으로써 기판의 휨 효과로 인해 발생하는 변위량을 배제하고 압전 막의 순수한 변위값을 측정할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 최대 분해능이 2 pm인 laser를 사용하여 double beam laser interferometer법에 따라 압전 상수 d_{33} 를 측정하였으며, 이때 측정 주파수는 10 kHz였다. Fig. 10에서 상유전상과 유사한 거동을 보였던 상온 증착막의 경우, 외부 전장을 가하더라도 변위가 거의 없어 압전성을 나타내지 못했다. 막을 열처리에 따라 결정화와 결정 입자 성장에 따라 압전 상수 d_{33} 가 증가하여 잔류분극값 변화와 유사한 경향을 나타냈으며, 결정 입자 크기가 가장 큰 700°C-1 h 열처리한 막의 경우, 120 pC/N의 가장 높은 d_{33} 값을 보였다. 솔젤법으로 제조된 0.3PMN-0.7PZT 막의 압전 상수 d_{31} 이 약 50 pC/N으로 보고된 바 있으며,²³⁾ 대부분의 페로브스카이트 압전재료의 d_{33} 값이 d_{31} 의 약 2배임을 고려할 때,²⁹⁾ 본 연구에서 우수한 d_{33} 값을 가지는 PMN-PZT 막을 제조했음을 알 수 있다.

4. 결 론

에어로졸 증착법을 사용하여 상온에서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 약 5 μm 의 두께를 가지는 치밀한 PMN-PZT 막을 5분만에 성공적으로 제조하였다. 증착된 막은 미세한 결정립과 비정질상으로 이루어져 있어 낮은 전기적 특성을 나타냈으나, 후열처리 공정을 통해 결정화와 막내의 결정 입자 성장이 이루어져 유전 및 강유전, 압전 특성 등의 전기적 물성이 현저하게 향상되었다. 즉, 700°C에서 1시간 열처리한 막의 경우, 평균 입경이 약 80 nm인 결정 입자들로 구성되어 있었으며, 유전상수 1050, 유전손실 0.05, 잔류분극 13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계 54 kV/cm, 압전 상수(d_{33}) 120 pC/N 등의 물성값을 나타냈다.

REFERENCES

1. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics : History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [4] 797-818 (1999).
2. N. Setter, "Electroceramics : Looking Ahead," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [10-11] 1279-93 (2001).
3. S. P. Beeby, A. Blackburn, and N. M. White, "Processing of PZT Piezoelectric Thick Films on Silicon for Microelectromechanical Systems," *J. Micromech. Microeng.*, **9** 218-29 (1999).

4. R. A. Dorey and R. W. Whyamore, "Electroceramic Thick Film Fabrication for MEMS," *J. Electroceramics*, **12** 19-32 (2004).
5. R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films," *Chem. Mater.*, **9** 2325-40 (1997).
6. R. W. Whatmore, Q. Zhang, Z. Huang, and R. A. Dorey, "Ferroelectric Thin and Thick Films for Microsystems," *Mater. Sci. Semicon. Pro.*, **5** 65-76 (2003).
7. 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. Appl. Phys.*, **77** 3349-53 (1995).
8. D. L. Corker, Q. Zhang, R. W. Whatmore, and C. Perrin, "PZT 'Composite' Ferroelectric Thick Films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 383-90 (2002).
9. E. S. Thiele, D. Damjanovic, and N. Setter, "Processing and Properties of Screen-Printed Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Thick Films on Electroded Silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 2863-68 (2001).
10. K. Yao, X. He, Y. Xu, and M. Chen, "Screen-Printed Piezoelectric Ceramic Thick Films with Sintering Additives Introduced through a Liquid-Phase Approach," *Sens. Actuators A*, **118** 342-48 (2005).
11. 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** 5397-401 (1999).
12. J. Akedo and M. Lebedev, "Effects of Annealing and Poling Conditions on Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thick Films Formed by Aerosol Deposition Method," *J. Cryst. Growth*, **235** 415-20 (2002).
13. 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** 289-94 (2003).
14. V. Koval, C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, and K. Saksl, "Effect of PMN Modification on Structure and Electrical Response of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ Ceramic Systems," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 1157-66 (2003).
15. M. S. Silva, M. Cilense, E. Orhan, M. S. Goes, M. A. C. Machado, L. P. S. Santos, C. O. Paiva-Santos, E. Longo, J. A. Varela, M. A. Zaghet, and P. S. Pizani, "The Nature of the Photoluminescence in Amorphized PZT," *J. Lumin.*, **111** [3] 205-13 (2005).
16. 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** 274-80 (2000).
17. C. N. J. Wagner and M. S. Boldrick, "The Structure of Amorphous and Nanocrystalline Metals and Alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, **133** 26-32 (1991).
18. N. Scarisoreanu, F. Craciun, G. Dinescu, P. Vernardi, and M. Dinescu, "Lead-Based Ferroelectric Compounds by PLD," *Thin Solid Films*, **453-454** 399-405 (2004).
19. J. Akedo, N. Minami, K. Fukuda, M. Ichiki, and R. Maeda, "Electrical Properties of Direct Deposited Piezoelectric Thick Film Formed by Gas Deposition Method : Annealing Effect of the Deposited Films," *Ferroelectrics*, **231** 285-92 (1999).
20. S. Y. Liu, C. S. Chou, J. H. Huang, and I. N. Lin, "Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Prepared by Modified Metallo-Organic-Decomposition Process," *Integr. Ferroelectr.*, **52** 11-8 (2003).
21. R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, "Preparation of Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Thin Films by Sol-Gel Process : Dielectric and Ferroelectric Properties," *Mater. Lett.*, **57** 2007-14 (2003).
22. S. B. Ren, C. J. Lu, J. S. Liu, H. M. Shen, and Y. N. Wang, "Size-Related Ferroelectric-Domain-Structure Transition in a Polycrystalline PbTiO_3 Thin Film," *Phys. Rev. B*, **54** R14337-40 (1996).
23. K. H. Yoon, B. D. Lee, J. Park, and J. H. Park, "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Appl. Phys.*, **90** [4] 1968-72 (2001).
24. K. R. Udayakumar, S. F. Bart, A. M. Flynn, J. Chen, L. S. Tavrow, L. E. Cross, R. A. Brooks, and D. J. Ehrlich, "Ferroelectric Thin Film Ultrasonic Micromotors," *Proceedings of the 4th IEEE MEMS workshop*, Nara, Japan, 109-13 (1991).
25. A. Kholkin, E. Colla, K. Brooks, P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, D. Taylor, and N. Setter, "Interferometric Study of Piezoelectric Degradation in Ferroelectric Thin Films," *Microelectron. Eng.*, **29** 261-64 (1995).
26. D. A. Barrow, T. E. Petroff, R. P. Tandon, and M. Sayer, "Characterization of Thick Lead Zirconate Titanate Films Fabricated Using a New Sol Gel Based Process," *J. Appl. Phys.*, **81** [2] 876-81 (1997).
27. G. T. Park, J. J. Choi, J. Ryu, H. Fan, and H. E. Kim, "Measurement of Piezoelectric Coefficients of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Strain-Monitoring Pneumatic Loading Method," *Appl. Phys. Lett.*, **80** [24] 4606-08 (2002).
28. H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey, L. E. Cross, J. J. Bernstein, and L. C. Niles, "Fabrication and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thick Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [8] 2189-92 (1996).
29. B. Xu, L. E. Cross, and J. J. Bernstein, "Ferroelectric and Antiferroelectric Films for Microelectromechanical Systems Applications," *Thin Solid Films*, **377-378** 712-18 (2000).