

지능형 압전 필름의 제조 및 특성 평가 기술 동향

최종진, 한병동, 박동수 | 한국기계연구원

1. 서론

지능형 재료(Smart materials)란 재료 자체의 기계적, 물리적 특성이 외부 환경 변화에 대해 재료 고유의 지능으로 유효 적절히 대처하여 반응할 수 있는 기능을 보유한 재료를 의미하며, 크게 능동형과 수동형 지능형 재료로 나누어진다. 단순히 반복되는 외부 자극에 항상 동일한 방법으로 반응하는 수동형 타입과는 달리, 능동형 지능형 재료는 외부 변화를 감지할 수 있는 센서와 외부 자극에 따라 반응할 수 있는 액츄에이터 외에 피드백 시스템을 가지는 것을 특징으로 하는데, 신호감지/신호처리/응답이라는 일련의 정보처리과정에 필요한 센서/IC/액츄에이터를 하나의 극미세 디바이스로 통합한 MEMS (Microelectromechanical systems)를 그 하나의 예로 들 수 있다. 이러한 능동형 지능형 재료의 대표적인 예로 압전 재료를 들 수 있다.

최근 전기-기계 복합 부품의 극소화 및 집적화에 대한 요구는 MEMS에 관한 활발한 연구로 이어지고 있는데, MEMS 공정을 이용한 센서 및 액츄에이터의 제작에 있어 압전 특성을 가지는 박막 및 후막을 이용하는 기술은 간단한 시스템 구조, 낮은 구동전압 하에서의 고효율, 고감도, 빠른 응답특성 등의 다양한 장점을 가지므로 이를 적용한 압전 부품의 제조 연구에 관심이 집중되고 있다.[1] 대표적인 압전 재료인 PZT $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$, Lead

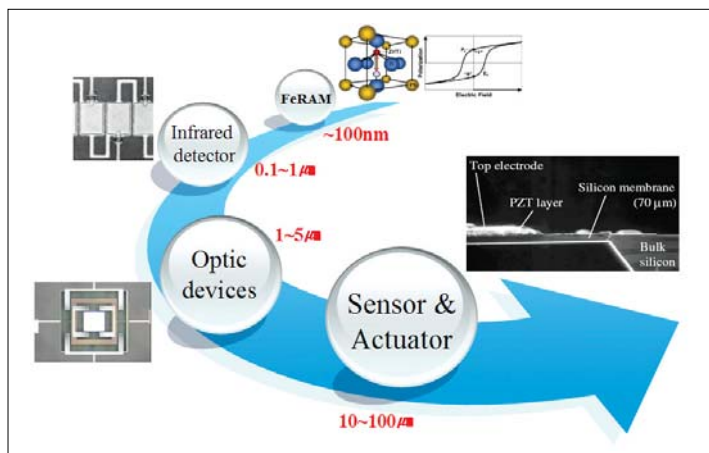


그림 1. PZT 막의 두께에 따른 응용 분야

Zirconate Titanate] 는 우수한 강유전 및 압전 특성을 가지고 있어 이러한 응용에 유력한 물질로서 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그림 1과 같이 막 두께에 따라 다양한 응용 분야를 가진다. 압전 재료로 잘 알려진 PZT의 경우 ZnO 또는 AlN과 같은 압전 재료에 비하여 벌크 형태의 재료값을 기준으로 15에서 30배 정도로 높은 압전 계수 (d_{33}) 를 가지기 때문에 MEMS 공정으로 제작되는 액츄에이터로의 응용가능성이 매우 높다.^[2,3] 또한 외부로부터 입력되는 광원(주로 IR), 압력 및 wave 등에도 반응하여 전기를 발생하기 때문에 센서 등에도 활용이 가능하다. 이러한 이유로 MEMS 공정을 이용한 마이크로 액츄에이터 또는 마이크로 센서로의 PZT 박막을 소자의 기능을 나타내도록 하는 기능성 막으로 적용하기 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며 그 관심이 증대되고 있다.

본 고에서는 PZT 계열의 압전 박막 및 후막의 제조 공정 기술 현황, 특히 최근 새로운 상온 후막 증착법으로 각 광받고 있는 aerosol deposition 공정에 대해 다루고자 하며, 또한 압전 필름의 평가 기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 압전성 (Piezoelectricity)

압전현상이란 재료의 결정이방성(Crystal anisotropy) 때문에 생기는 현상으로서 압전재료에 힘이 가해지면 표면에 힘에 비례해서 전하가 유도되고 반대로 압전재료에 전압을 걸어주면 재료가 변형된다. 전자의 경우 재료 양단에 걸리는 전위차를 측정하여 가해진 힘을 계산할 수 있어 센서로 사용할 수 있고, 후자의 경우 전압에 따라 변형정도를 정확히 제어할 수 있는 액츄에이터로 사용할 수 있다. 한 재료가 두 가지 기능, 즉 감지와 조절을 동시에 수행할 수 있으므로 압전체를 대표적인 지능형 재료라 할 수 있다.

결정 내 원자구조가 결정방향에 따라 다를 경우 원자구조에 따라 변화하는 다양한 특성은(ex. 열팽창계수) 결정이방성을 보이게 된다. 대표적인 압전재료인 PZT의 결정구조를 perovskite(광물인 CaTiO_3 의 이름에서 유래)라고 하는데 고온에서 cubic구조로 양전하와 음전하가 일치한 구조를 보이다가 120도 이하에서는 tetragonal구조로 전이하면서 모서리와 면심에 위치해 있는 Ti^{4+} 이온의 중심이 어긋나게 되고 어긋난 정도에 따라 영구분극(permanent dipole)이 발생한다. Tetragonal구조는 결정방향에 따라 원자배열이 다른 결정이방성을 갖고 있고 영구분극의 존재에 의해서 압전현상이 발생하는 것이다. 재료가 다결정으로 이루어진 경우, 입자는 단결정이지만 입자와 입자는 불규칙하게 배열되기 때문에 재료 전체적인 압전현상은 사라지게 된다. 그러므로 재료 전체적인 압전현상을 일으키기 위해서는 단결정을 이용해야 한다(ZnO 등과 같이 영구분극을 갖지 않는 압전체의 경우). PZT 및 BaTiO_3 와 같이 영구분극을 갖고 있는 압전체의 경우에는 영구분극이 한 방향으로 이루어진 전계(electric domain)로 이루어지는데 다결정이나 단결정으로 제조하는 경우에도 재료 전체적인 전계의 방향은 불규칙하므로 전체적인 분극은 상쇄된다. 이와 같은 전계구조(domain structure)는 강유전체는 특별한 현상을 일으키는 원인이 된다. 다행히 불규칙한 전계구조는 적합한 전장을 가해주면 한 방향 또는 우선 방향을 갖게 되는데 이를 폴링(poling)이라 한다. 폴링한 BaTiO_3 나 PZT는 압전현상을 띠게 된다.^[4]

압전 상수는 다음과 같은 식으로 표현된다.^[5]

$$d_{ik} = \left(\frac{\partial X_k}{\partial E_i} \right) = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_k} \right) \quad (1)$$

여기서 X는 strain, E는 전기장, D는 전기 변위, σ 는 stress이다. 또한 i 는 분극축, k는 변위의 방향이다. 압전체

의 성능을 비교하는데 사용되는 위의 계수는 압전상수(piezoelectric constant)라고 하며 d_{33} 의 경우에는 인장응력이 분극의 거리를 증가시키게 되므로 양의 값을 갖게 되지만 d_{31} 의 경우에는 인장응력이 분극의 거리를 감소시키는 방향이므로 음의 값을 갖게 된다. 응용에 적합한 압전체를 선택할 때 압전상수가 큰 재료를 선호하지만 응용하는 소자의 구조에 따라 다른 압전상수가 적용되며 한가지 압전상수가 크다고 해서 반드시 다른 압전상수가 큰 것은 아니다. 압전체의 성능을 좌우하는 다른 한가지는 전기기계결합계수(electromechanical coupling factor)란 것이 있다. 이는 압전체에 전기장을 인가할 때, 전기에너지가 기계적 에너지로 변환하는 효율(또는 그 역)을 의미한다. 전기기계결합계수는 압전상수와 아래와 같은 연관이 있다.

$$k_{33} = d_{33}/\sqrt{\epsilon_{33}S_{33}}, k_{31} = d_{31}/\sqrt{\epsilon_{33}S_{11}} \quad (2)$$

여기서 ϵ 는 유전상수 그리고 s 는 탄성계수(elastic compliance)이다.

압전계수는 재료의 다른 특성과 연관이 있다. Single domain 구조를 갖고 있는 세라믹 압전체의 경우

$$d_{33} = 2Q_{11}P_3\epsilon_{33}, d_{31} = 2Q_{12}P_3\epsilon_{33} \quad (3)$$

이다. 여기서 Q 는 전왜상수(electrostriction constant)이고 P 는 자발분극(spontaneous polarization)이다. 그러므로 재료의 압전상수를 크게 하기 위해서는 자발분극과 유전상수가 커야 하는데 BaTiO₃ 나 PZT가 이런 조건을 만족시키며 압전상수가 큰 것으로 알려진 대표적인 재료들이다. 압전체의 전형적인 Polarization–Electric Field 곡선과 Strain–Electric Field 이력 곡선을 그림 2에 나타내었다.

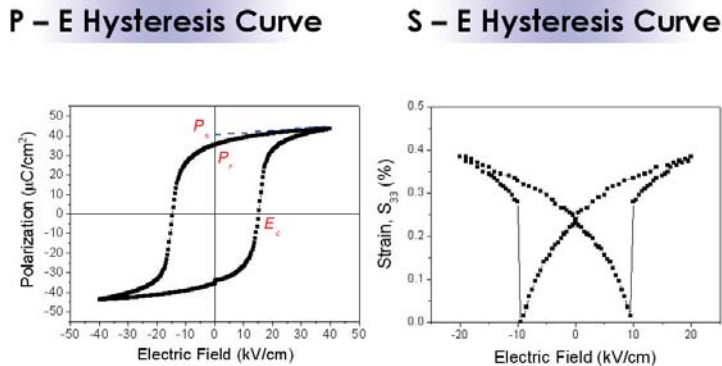


그림 2. 압전체의 전형적인 Polarization–Electric Field 및 Strain–Electric Field 이력 곡선

3. 압전 필름의 배향성 조절 기술 동향

압전 필름은 일반적으로 그 용도에 따라 sol–gel, sputtering, chemical vapor deposition (CVD), pulsed laser deposition (PLD) 등의 박막 증착 공정이나, screen–printing, hybrid sol–gel, electrophoretic deposition, plasma spray, aerosol deposition 등의 후막 증착 공정에 의해 제조되고 있다. 이러한 공정들에 의해 제조된 압전 필름들은 대부분 공정 조건의 제약에 따라 다결정의 세라믹 필름의 형태를 띠게 된다. 앞 절에서 설명한 바와 같이

다결정의 압전체는 단결정 형태의 재료에 비해 폴링 공정이 필요하고 압전 특성이 상대적으로 낮은 한계를 가지나, 단결정 재료의 제조 기술은 현재까지는 공정 비용과 시간이 많이 드는 단점을 가지고 있으며 필름 제조 공정에 이용되기도 매우 어려운 실정이다. 최근 압전 필름의 연구는 다결정을 가지면서도 특정 방향으로 배향된 결정 구조를 가지는 필름을 제조하여 그 전기적 특성을 단결정에 가깝도록 최적화 하려는 쪽으로 진행 되고 있다. 그림 3 은 PZT 압전 박막의 배향성에 따른 압전 계수의 변화를 나타내는 계산 및 실험 결과이다.^[6-8]

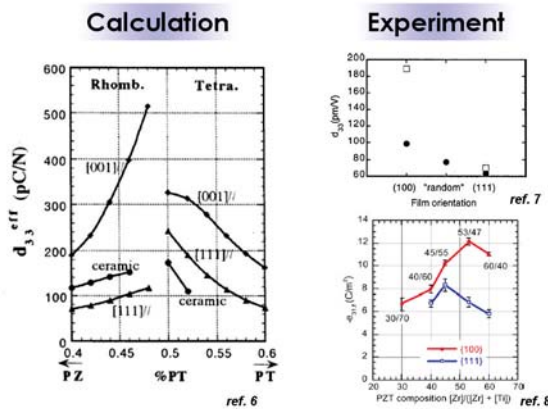


그림 3. 필름의 배향성에 따른 압전 계수의 변화

본 절에서는, 대표적인 압전 필름 제조 공정인 sol-gel 공정을 이용하여 압전 필름의 배향성을 조절하는 공정의 기술 동향에 대해 소개 하고자 한다.

3.1 Sol-gel 법에 의한 압전 필름의 제조

흔히 sol-gel 법으로 알려져 있는 습식 필름 제조법 (Chemical solution deposition)은, PZT계의 금속 성분인 Pb, Zr 및 Ti를 포함하는 원료들을 이용, 액상 형태의 원료 물질을 만든 후, 이를 기판 위에 spin-coating 혹은 dip-coating 등의 방법으로 도포하여 열처리 하는 공정을 통해 세라믹 형태의 막을 만드는 기술이다. 이중 가수분해 및 중합 반응에 의해 고분자 형태의 체인을 만들 수 있는 금속 알콕사이드 계의 원료를 사용할 경우 sol-gel 법이라 하며, PZT계의 압전 박막의 경우 출발물질로 Pb acetate, Zr n-propoxide, Ti iso-propoxide 등을 사용한다. 각 원료들을 용해하는 용매로는 metal-acetate 내에 부착되어 있는 H₂O를 제거하기 위해 비등점이 128℃인 iso-methoxy-ethanol (IME)을 주로 용매로 사용한다. 출발물질을 혼합후 가수분해에 안정한 chelate 화합물을 형성하도록 acetylacetone, acetic acid, diethanolamine(DEA) 등을 첨가한다. 이렇게 제조된 PZT 용액은 기판에 도포된 후 300~400℃의 온도에서 건조 및 열분해 되며, 600~700℃의 온도에서 결정화 과정을 거쳐 PZT 압전 필름을 완성하게 된다. 이러한 sol-gel 법을 이용한 압전 필름 제조 공정은, 타 공정에 비해 고가의 진공 장치가 필요 없으며 상대적으로 간단한 공정을 통해 고품질의 필름을 얻을 수 있으므로, 특히 PZT계의 압전 필름 제조에서 널리 쓰이고 있는 방법이다. Sol-gel 법에 의한 압전 필름의 제조 공정과 spin-coating 공정, 그리고 sol-gel법으로 유리 기판위에 코팅된 PZT계 필름의 사진을 그림 4에 도시하였다.

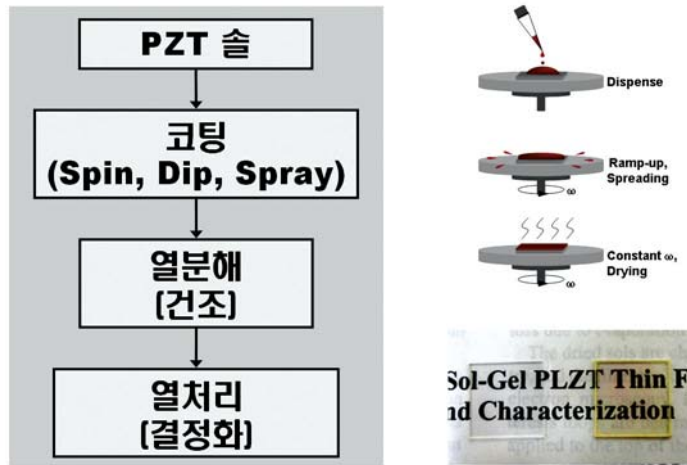


그림 4. Sol-gel 법에 의한 PZT 압전 필름의 제조 공정

3.2 Sol-gel 법에서의 배향성 압전 필름의 제조 기술

앞에서 서술한 바와 같이 PZT 압전 필름의 전기적 특성은 그 배향성을 조절하는 방법을 통해 극대화 될 수 있다. 특히 (100) 방향으로 배향된 PZT 필름의 경우 압전 특성이 가장 뛰어나므로, 고품질의 압전 필름을 제조하기 위해서 매우 중요한 기술이라 할 수 있다. Sol-gel 법에서의 배향성 압전 필름을 제조하는 방법은 주로 SrTiO₃, MgO 등의 단결정기판을 사용하여 결정화 과정에서의 핵생성 방향을 조절하는 방법, 공정 변수 조절을 통해 성장 속도를 조절하는 방법, 역시 공정 변수 조절을 통한 중간 층의 형성을 통해 핵생성 방향을 조절하여 배향성을 조절하는 방법, 적절한 완충층을 사용하여 배향성을 조절하는 방법 등이 쓰이고 있다. 기판의 경우 MEMS 등의 응용 분야에 가장 많이 사용되고 있는 Pt를 하부전극으로 하는 Pt/Ti/SiO₂/Si 혹은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si의 구조를 가지는 silicon 기판이 주로 사용되며, 이중 Pt 하부전극은 일반적으로 (111) 방향으로 배향된 것을 사용한다. PZT의 경우 열역학적으로 가장 안정한 성장 방향이 (100) 방향이라 알려져 있으나, 하부 전극인 Pt의 영향에 의해 (100) 배향 PZT 필름은 (111) 배향 필름에 비해 상대적으로 제조하기 어렵다.

Sol-gel 법에서의 핵생성 및 성장 과정은, 용액 도포 후 건조 및 열분해를 하는 과정에서 비정질 상태로 존재하는 고체 필름이 열분해 과정을 통해 결정화 되는 과정에서 이루어진다. Pt/Ti/SiO₂/Si 구조의 기판 위에 PZT 필름을 증착할 경우, 열분해 과정의 온도 및 시간을 조절함에 따라 PbO, Pb_xPt_y, Pb_xTi_y 등의 중간층의 형성, 혹은 잔류 유기물에 의한 성장속도 제어 등의 메커니즘에 의해 배향성이 달라지는 것으로 알려져 있다.^[9-10] 그림 5에 열분해 온도에 따른 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 PZT 필름의 배향성 변화를 XRD 및 EBSD 분석을 통해 나타낸 결과를 도시하였다.^[11]

상기의 공정에 비하여, polyvinylpyrrolidone (PVP) 등의 고분자 유기물 첨가제를 솔에 첨가하여 공정 변수 조절을 통해 배향성 막을 얻는 연구가 최근 진행되고 있으며, PVP 등의 유기물은 상대적으로 분해 온도가 높아서 핵생성 자리로 작용하여 하부 전극인 Pt(111) 방향에서 벗어난 열역학적으로 안정된 성장 방향인 (100)로 자라는 것을 도와주는 것으로 알려져 있다.^[12] 이 공정을 사용할 경우 일반적인 sol-gel 법에 비해 좀더 안정적으로 배향

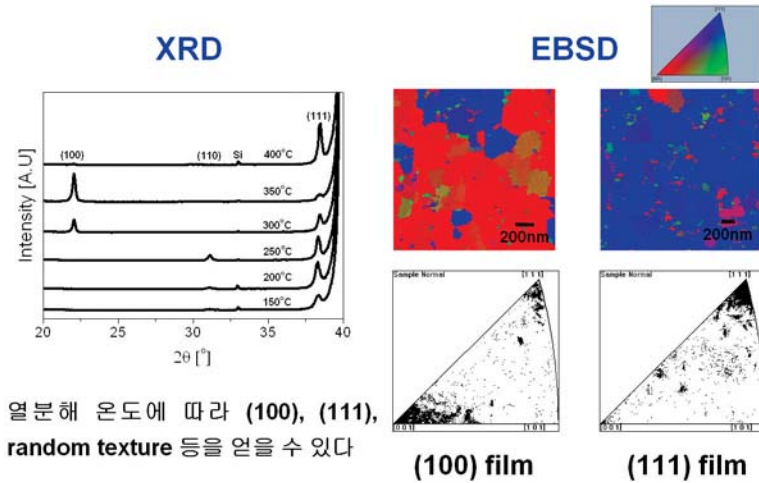


그림 5. Sol-gel 법에 의해 증착된 PZT 압전 필름의 열분해 온도에 따른 배향성 변화 분석

성 막이 형성되는 공정 조건을 얻을 수 있다. 또한 PVP의 첨가에 의해 솔의 점도가 증가하여 코팅시 막의 두께가 증가하는 효과도 가지게 된다. 그림 6에 PVP를 첨가한 필름의 열분해 온도 변화에 따른 PZT 압전 필름의 배향성 변화와, 이러한 배향성 변화에 따른 압전 계수 (d_{33}) 변화를 나타내는 자료를 도시하였다. (100) 배향된 필름의 경우 (111) 방향으로 배향된 필름에 비해 압전 계수가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

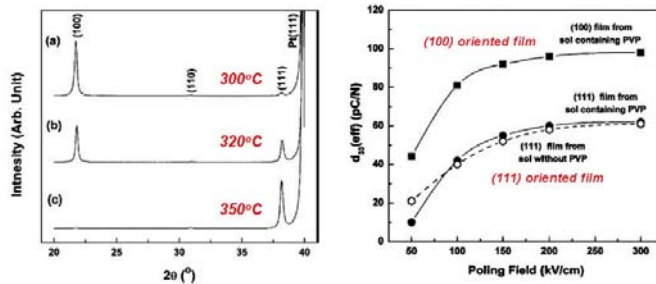


그림 6. PVP가 첨가된 솔을 이용해 제조된 PZT 필름의 열분해 온도에 따른 배향성 변화와 압전 특성 변화

이러한 열분해 온도 조절 등의 공정 변수 조절에 의한 압전 필름의 배향성 조절 기술은, Pt/Ti/SiO₂/Si 등의 일부 기판에 한정된 기술이며 또한 공정 조건이 민감하여 안정적인 공정조건을 잡기 까다로운 단점을 가진다. 반면 추가의 물질을 완충층으로 사용하여 배향성을 조절하는 기술이 연구되고 있으며, 이 방법은 추가의 물질이 첨가됨에 따라 PZT 고유의 압전 특성에 영향을 주는 단점이 있으나 상대적으로 안정적인 공정 조건을 잡을 수 있으며 금속이나 유리 같은 비정질 기판 위에도 배향성 필름을 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 완충층으로 사용하는 물질은 PbTiO₃, TiO₂, La(NO₃)₃ · 6H₂O (LaNit) 등이 사용되고 있다.^[11,13]

그림 7에 LaNit을 완충층으로 하여 glass 기판 위에 증착시킨 배향성 PZT의 상분석 및 미세구조 분석 결과를

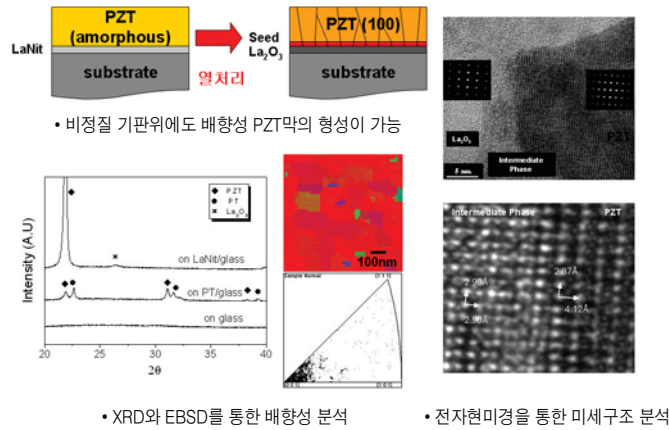


그림 7. LaNiTi 완충층을 사용해 제조된 배향성 PZT 압전 필름의 상분석 및 미세구조

도시하였다. 그림 5에서 제조된 배향성 필름에 비해 (100) 배향성이 훨씬 뛰어난 배향성 PZT 압전 필름을 얻을 수 있었으며, 비정질 기판 위에도 배향성 막이 얻어지는 것으로 미루어 보아 기판에 대한 제약이 크게 줄어들었음을 확인할 수 있다.

4. 압전 필름의 두께 조절 기술 동향

외부 전장에 따른 압전 센서 혹은 액츄에이터의 감도나 출력의 세기는 압전 막의 부피에 비례하므로, 고감도, 고 출력의 압전 부품을 제조하기 위해서는 압전 필름의 두께 조절 기술이 매우 중요하다.^[14] 약 100 nm 이하 두께의 박막에 비해 수십 μm 이상의 막 두께를 가지는 PZT 압전 후막은 큰 발생력 뿐만 아니라 우수한 응답성 및 안정적인 전기적 특성을 얻을 수 있어 압전 부품의 경박단소화와 고성능화로의 요구를 잘 충족시켜 주기 때문에 기존에 사용되지 못했던 다양한 분야에 새롭게 응용되어 무한한 가치를 창출할 수 있을 것으로 예상되지만, 기존의 후막 제조법으로는 치밀하면서도 우수한 전기적 특성을 가지는 압전 후막의 제조가 쉽지 않다. 후막이란 일반적으로 1~100 μm 두께를 가지는 막을 의미하는데, 이중 특히 10 μm 이상의 두께 범위의 막은 기존의 박막 공정 기술을 사용해서 제조하기에는 너무 두꺼우며, 수 mm 두께의 벌크 세라믹스를 가공해서 얻기에도 용이하지 않다. 즉, PVD (Physical vapor deposition)나 CVD (Chemical vapor deposition)법을 사용하여 후막을 얻기에는 증착 속도가 매우 느리고, 제조 단가가 지나치게 높으며, sol-gel법이나 MOD (Metalorganic deposition)와 같은 박막 공정의 경우에도 비교적 제조 단가는 낮으나 한 번의 코팅으로 얻을 수 있는 막 두께가 약 100 nm에 불과하다. 이러한 박막 공정으로 제조된 PZT 후막은 대부분 1~5 μm 의 두께를 가지며, 한번 코팅시 0.25~1 μm 정도의 두께를 얻을 수 있다고 보고되고 있는데, 실제로는 일회 코팅을 통해 1 μm 의 두께를 형성시키는 것은 매우 어렵고, 5 μm 이상의 후막의 형성을 위해서는 수십~수백 회 반복하여 코팅하는 것이 필요하기 때문에 경제성이 떨어진다.^[15] 한편 벌크 세라믹스를 소결한 후 연삭과 같은 기계 가공을 사용하여 소결품의 두께를 줄일 수는 있으나 수십 μm 의 두께를 얻기는 거의 불가능하다. 본 절에서는 현재 통상적으로 사용되고 있는 압전 후막 제조 공정인 screen-printing, hybrid sol-gel, electrophoretic deposition 기술과 최근 새로운 상온 후막 증착법으로 각광받고 있는 aerosol deposition

공정에 대해 다루고자 한다.

4.1 Screen Printing

Screen printing법은 오랜 기간동안 전극 및 커패시터 등의 소자에 많이 응용되어 오던 기술로서, 현재 전자 산업 분야에서 가장 널리 사용되는 후막 증착 공정이다. 원하는 막 성분의 분말과 유기물 첨가제를 혼합하여 만든 페이스트를 미세한 메쉬 스크린 (Mesh screen)을 통해 통과시켜 아래의 기판에 증착시킨 후, 건조 및 열처리를 통해 두꺼운 막을 얻게 된다. 그림 8은 screen printing 공정의 개략도로서 고무나 플라스틱 성분의 Squeegee를 사용하여 스크린 위에 놓여진 페이스트를 압착시켜 스크린과 기판이 서로 접촉되면서 기판 위에 막이 증착된다. 이 공정의 가장 큰 장점은 메쉬 스크린의 패턴을 제어함으로써 증착과 동시에 원하는 형상의 막으로 패터닝이 가능하기 때문에 막 증착 후 에칭과 같은 패터닝을 위한 후처리 공정이 필요없다는 점이다. 또한 비교적 장치가 저가이고, 공정이 단순해서 양산성이 우수하다는 장점도 가진다. Screen printing을 통해 원하는 두께를 가지는 건전한 후막을 얻기 위해서는 페이스트의 제조가 매우 중요하다. 일반적으로 페이스트는 분말, 용매, 유기 바인더, 분산제 등으로 구성되어 있으며, 이들 성분의 종류와 첨가량에 따라 점성, 유동성 등의 페이스트 특성이 달라지며 최종 막의 두께 및 특성에도 영향을 미치게 된다. 페이스트에 함유된 유기물들은 막 증착 후 건조 및 탈지 과정 중에 완전히 제거되며, 이후 최종 소결 과정을 통해 막의 치밀화가 이루어진다. 그러나, PZT와 같은 세라믹 분말의 소결을 위해서는 900℃ 이상의 높은 온도가 요구되며, Si이 기판으로 사용될 경우, 고온에서 Si 기판과 PZT 막 사이의 계면 반응을 피할 수 없다.^[16] 따라서 최근에 보고되는 screen printing된 PZT 후막의 경우, 알루미늄 기판 위에 후막을 형성시킨 연구가 대부분이며 이 경우 고온소결이 가능하므로 벌크에 가까운 소결밀도와 특성값을 얻을 수 있으나 MEMS 소자로의 응용은 어렵다.^[17,18] 또한 소결 온도를 낮추기 위해 낮은 용융점을 가지는 소결 조제를 사용하는 연구도 많이 진행되고 있으나 이 경우에도 소결조제로부터 발생하는 비압전상인 액상이 막의 압전 특성을 저하시키는 문제점이 발생한다.^[19] 그림 9에 screen printing 법으로 제조된 PZT 후막을 이용한 MEMS 소자인 accelerometer의 사진을 도시하였다.

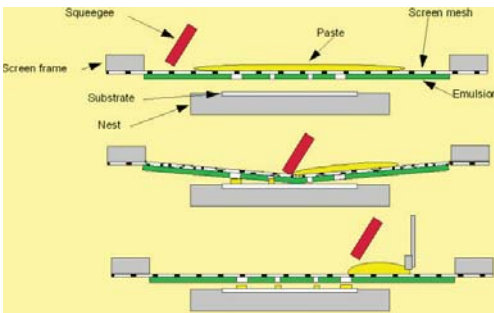


그림 8. Screen printing 공정의 개략도

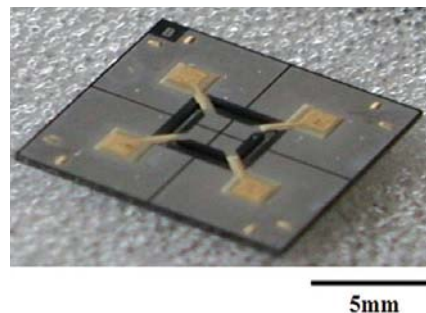


그림 9. Screen printing법으로 제조한 PZT 후막을 이용한 accelerometer

4.2 Hybrid Sol-Gel

Hybrid sol-gel 공정은 마이크론 크기의 세라믹 분말 입자의 소결을 기본 원리로 하기 때문에 높은 소결 온도가 요구되는 screen printing법의 한계를 극복하기 위해 채택된 방법으로서, 세라믹 분말 공정과 저온 공정인 sol-gel

법의 결합을 통해 비교적 저온에서 후막 제조가 가능하다.^[20] 통상적인 sol-gel법에 사용되는 PZT sol-gel 용액에 PZT 분말이 균일하게 잘 혼합된 복합 용액을 제조한 후, 일반적인 spin coating 공정에 따라 원하는 기판에 막을 증착한다. 막 증착 후 열처리를 통해 sol-gel 용액에 함유된 유기물이 제거됨과 동시에 막 결정화가 일어나며, 최종 소결 공정을 거쳐 결정상의 PZT 후막이 형성된다. Hybrid sol-gel 공정에 의해 한번의 코팅으로 얻을 수 있는 PZT 막의 두께는 분말 함량에 따라 0.5~10 μm 으로 보고되고 있는데, 이는 분말을 첨가하지 않은 일반적인 sol-gel법으로 제조할 수 있는 막보다 약 10배 정도 두꺼운 것이며, 반복적인 코팅에 의해 균열 발생 없이 약 60 μm 두께의 PZT 후막 제조가 가능하다고 알려져 있다.^[21] Sol-gel 용액에 첨가된 분말은 막 두께 향상에 기여할 뿐만 아니라 sol-gel 용액에 함유된 유기금속물질과 강하게 결합함으로써 최종 막에 균열이 발생하는 것을 억제하는 역할을 하며, 분말이 첨가됨에 따라 막 내의 sol-gel 분율이 상대적으로 낮아지므로 열처리시 막 수축이 작게 일어나 균열이 없는 후막의 제조가 가능하다. 그러나, hybrid sol-gel법에 주로 사용되는 열처리 온도는 500~700 $^{\circ}\text{C}$ 이며 이는 PZT 막을 완전히 치밀화시키기에는 낮은 온도이다. 따라서 이 공정에 의해 제조된 후막은 대부분 기공을 많이 포함하고 있는 치밀하지 못한 미세구조를 보이며(그림 10), 이에 따라 벌크 세라믹스보다 낮은 전기적, 기계적 특성을 나타낸다. 최근에는 치밀한 후막을 얻기 위해 sol-gel 용액에 나노 크기의 분말을 첨가하여 치밀화 온도를 낮추는 방법^[22] 혹은 저온 소결이 가능한 소결조제를 첨가하는 방법^[23] 등이 연구되고 있으나, 나노 분말 입자의 균일한 분산이나 비압전 물질에 의한 특성 저하 등이 여전히 해결해야 할 문제들이다.

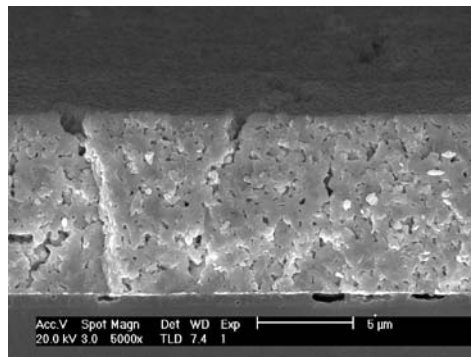


그림 10. Hybrid sol-gel법으로 제조한 약 10 μm 두께의 PZT 후막

4.3 Electrophoretic deposition

Electrophoretic deposition법은 외부 전장을 가함에 따라 유체내의 전하를 띤 입자들이 이동하는 전기영동현상(Electrophoresis)을 이용한 후막 증착법으로서, 비교적 장치가 간단하고 증착속도가 빠르며, 기판 형상에 제한이 없다는 장점을 가진다. 그림 11은 electrophoretic deposition법의 기본 원리를 도식화한 것으로서 전하를 띤 입자들을 함유하는 콜로이드 현탁액을 제조한 후, 원하는 기판에 전극을 부착하여 직류 전압을 가하면 현탁액내의 하전 입자들이 반대 전하를 띤 전극 쪽으로 이동, 전극위에 분말 입자들의 응집이 일어나면서 막이 형성된다. 이 공정은 기본적으로 전기영동현상과 증착공정의 두 단계로 이루어져 있으므로, 각각의 단계에서의 여러 가지 물질 변수 및 공정 변수에 따라 최종 막의 두께 및 제반 특성이 크게 달라진다. 특히, 전하를 띤 입자들이 잘 분산되어 있는 콜로이드 현탁액의 제조가 매우 중요한데, 일반적으로 약 1 vol% 이하의 분말 입자가 포함되어 있는 묽은 용액을

사용한다. PZT 현탁액의 경우에는 보통 아세트산을 용매로 사용하며, pH를 3~6로 조절함으로써 분말 입자의 응집을 억제한다. 그러나, PZT 분말의 경우, 비교적 밀도가 높기 때문에($\sim 8 \text{ g/cm}^3$) 증착중에 현탁액속의 입자가 가라앉기 쉬우며, 직경이 약 $0.4\mu\text{m}$ 이상의 입자들은 막 증착에 거의 기여하지 못한다고 보고되고 있다.^[24] 또한, 증착에 사용되는 기판의 전도도가 낮거나 기판에 부착된 전극이 불균일한 두께를 가질 경우, 증착 속도가 느리고, 막 두께의 균일성이 떨어진다는 문제점도 있다. 그리고, 이전의 두 후막 공정과 마찬가지로 막의 치밀화를 위해서는 고온에서의 소결 과정이 필요하며, 이에 따라 사용할 수 있는 기판의 종류가 제한적이라는 단점이 있다.

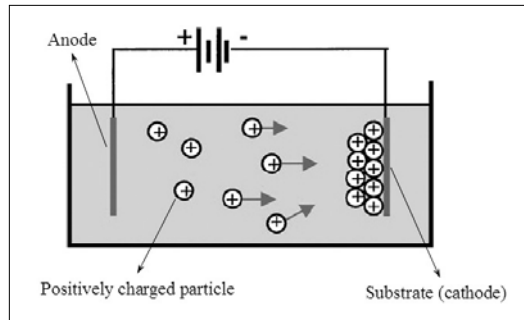


그림 11. Electrophoretic deposition법의 증착 원리

4.4 Aerosol deposition

Aerosol deposition법은 고밀도의 금속 혹은 세라믹 막을 고속으로 제조할 수 있는 획기적인 막 형성 기술로서, $1\mu\text{m}$ 이하의 박막뿐만 아니라 수백 μm 이상의 치밀한 후막을 단시간에 얻을 수 있어 최근 많은 관심을 모으고 있는 공정이다.^[25] 이 공정은 출발 원료로서 분말을 사용하며, 노즐을 통해 초음속의 빠른 속도($\sim 500 \text{ m/s}$)로 분사된 분말 입자가 기판에 충돌함으로써 막이 형성된다. 이와 같은 분말 충돌 원리를 이용한 막 형성방법은 기존에도 thermal spray coating이나 cold-gas spray coating 등과 같은 유사한 공정이 있으나 thermal spray coating은 증착될 물질을 용융점까지 가열해야 하며, cold-gas spray coating의 경우에도 용융점보다는 낮지만 여전히 물질의 연화점까지 온도를 높여야 한다. 반면, aerosol deposition법의 가장 차별화되는 특징은 치밀한 막의 증착이 상온에서 이루어진다는 점이다. 따라서, 증착시 기판과 막 사이에 어떠한 계면반응도 일어나지 않으며, 고분자나 금속

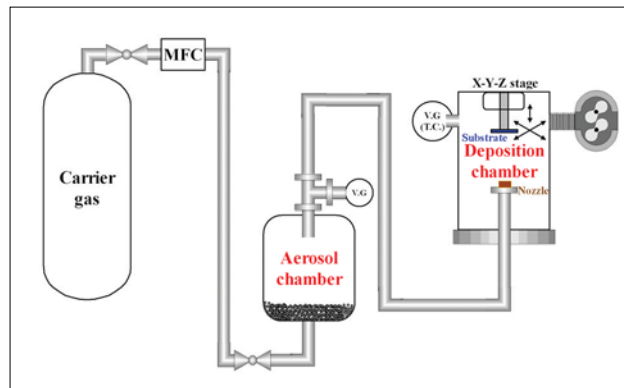


그림 12. Aerosol deposition 장비 개략도

과 같이 다양한 물질이 기판으로 사용될 수도 있다. 또한 출발 분말과 증착된 막 사이의 조성 변화가 없으므로, 복잡한 조성의 화합물로 구성된 막을 쉽게 제조할 수 있다는 장점도 가지며, 노즐과 기판 사이에 적절하게 고안된 마스크를 삽입함으로써 증착과 동시에 막의 패터닝도 가능하다.

그림 12는 aerosol deposition 장비의 개략도를 나타낸 것으로서 공급될 원료 분말이 위치하는 aerosol chamber와 증착이 이루어지는 deposition chamber가 가스관으로 서로 연결된 구조로 이루어져 있다. 원료 분말 입자는 aerosol chamber내에서 반송 가스와 교반, 혼합하여 aerosol화되고, 진공펌프에 의해 발생한 aerosol chamber와 deposition chamber간의 압력 차이로 인해 발생한 가스 흐름에 의해 분말 입자들이 deposition chamber로 이송되며 슬릿 형태의 노즐을 통해 가속화되어 기판에 분사된다. 막 증착시 aerosol chamber와 deposition chamber의 내부 압력은 각각 70~80 kPa, 0.1~0.2 kPa이다. 기판은 XYZ stage 위에 부착되어 있으며, 증착 시에 XYZ stage를 이동시킴으로써 가로, 세로가 수 cm인 대면적의 막도 제조할 수 있다. 반송가스로는 헬륨, 질소, 산소 등이 사용되며, 가스 유속은 통상 5~10 liter/min이다. 현재 aerosol deposition법을 이용한 후막 제조에 관한 연구는 국내의 본 연구팀을 비롯하여 일본 산업기술종합연구소(AIST)의 Akedo 그룹 등 전세계적으로 소수의 몇 개 기관에서 수행되고 있으며, 특히 국내에서는 본 연구팀에서 최초로 aerosol deposition 공정을 도입하였으며, 자체 제작한 장비를 사용하여 PZT 압전 세라믹스 후막뿐만 아니라 구조용 경질막 및 다양한 기능성 막 등을 성공적으로 제조한 바 있다. 일본의 경우에는 2002년부터 2006년까지 산업기술종합개발기구(NEDO) 주도 하의 “나노 레벨 전자 세라믹스 재료 저온성형 및 집적화 기술”이란 과제의 선진 프로세서 제조 부문의 연구에서 AIST에 의해 aerosol deposition 공정에 관한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 전자 세라믹스 뿐만 아니라 구조 및 생체 세라믹스 관련 막 제조에 있어서도 본 공정의 우수성, 특징점들이 많이 부각되어 국내외 다수의 기관에서 높은 관심을 보이고 있다.

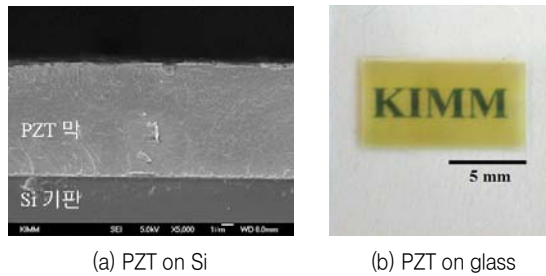


그림 13. Aerosol deposition법에 의해 제조된 약 10 μ m 두께의 PZT 압전 후막

그림 13은 본 연구팀에서 Si 기판과 유리 기판위에 각각 증착한 약 10 μ m 두께의 PZT 막의 사진이다. 그림 13(a)는 증착 된 PZT 막의 단면을 전자 현미경을 통해 관찰한 것으로서 그림 10의 hybrid sol-gel법으로 제조한 후막에 비해 기공이나 균열이 없이 매우 치밀한 미세조직을 나타냄을 알 수 있다. 그림 13(b)는 유리 기판위에 증착된 PZT 막의 사진을 나타낸 것으로서 바닥의 KIMM 문구가 선명하게 보일 정도로 치밀하고 투명한 막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 상기 막들은 0.5 mm \times 5 mm 크기의 슬릿 모양 노즐을 사용하여 제조했으며, XYZ stage 이동을 통해 5 mm \times 10 mm 면

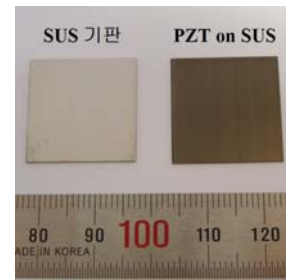


그림 14. SUS 기판위에 증착한 PZT 후막 (막 두께 : 10 μ m)

적의 막을 얻었다.

그림 14는 노즐의 크기 및 디자인을 변경해서 SUS 기관위에 증착한 20 mm × 20 mm 면적의 PZT 막 사진이다. Aerosol deposition법에 의한 막 형성 메커니즘은 아직 명확히 밝혀지지 않았지만, 출발 분말 입자의 크기 (0.1~1 μ m)에 비해 형성된 막 내의 입자 크기(수십 nm)가 현저하게 작은 것으로 보아 분말 입자와 기관의 충돌시에 분말 입자가 작은 크기로 파괴되면서 막이 형성되는 것으로 추정된다. Aerosol deposition법에 의해 증착된 막은 일반적으로 미세한 나노 결정립과 비정질상으로 구성되어 있는데, 이는 분말 입자가 매우 빠른 속도로 기관에 충돌하면서 입자와 기관간의 충돌 혹은 입자 간 충돌에 의해 높은 에너지가 입자에 가해지고, 이에 따라 입자 크기가 작아지고, 입자가 결정성을 잃으면서 비정질화 된 것으로 생각된다. PZT 막의 경우, 이와 같은 미세구조는 낮은 전기적 특성의 원인이 되며, 막을 열처리함으로써 막의 결정성 회복을 통해 우수한 압전 및 강유전 특성을 얻을 수 있다. 그림 15는 Si 위에 증착된 10 μ m 두께의 PZT 막의 열처리 온도에 따른 분극(Polarization)과 전장(Electric field) 간의 강유전체 이력곡선을 나타낸 것이다. 상온증착막의 경우, 이력을 거의 보이지 않아서 강유전 특성을 띠지 못했지만, 막을 열처리함에 따라 전형적인 강유전체의 특성을 나타내는 이력곡선이 관찰되며, 약 20 μ C/cm²의 우수한 잔류분극값을 나타낸다.^[26]

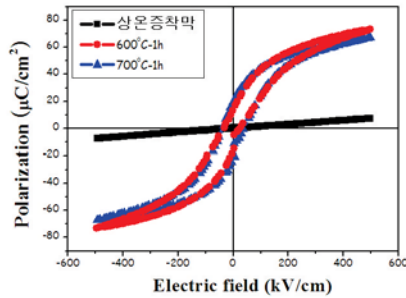


그림 15. 막 열처리 온도에 따른 막의 강유전체 이력곡선

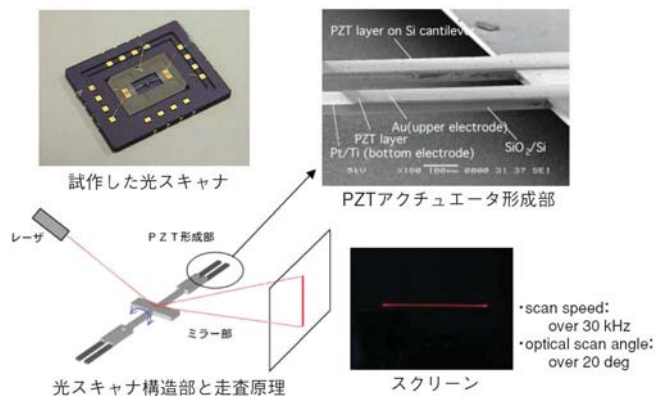


그림 16. Aerosol deposition법으로 제조한 PZT 후막을 이용한 optical scanner

그림 16은 aerosol deposition 공정에 의해 제조한 PZT 후막의 압전부품으로의 실제 적용예를 나타낸 것으로서, Si cantilever위에 증착된 PZT 막이 액츄에이터 역할을 하여 넓은 각도로 빠른 속도의 광 스캔이 가능하다.^[27]

현재 aerosol deposition법에 의한 PZT계 압전 후막 제조에 있어 이슈가 되고 있는 것은 aerosol deposition법의 상온 막 형성이라는 특징을 살리면서 동시에 막 특성을 향상시키고자 하는 연구와 이와 같은 특징점을 살려 다양한 압전 부품으로의 응용처를 찾는 것이다. 최근에는 이를 위해 stainless steel 혹은 titanium 등의 기판위에 PZT 막을 형성한 후, CO₂ laser 조사, microwave annealing과 같은 새로운 막 열처리법에 관한 연구와 aerosol deposition 증착공정의 금속 기반 MEMS로의 적용에 관한 연구 등이 진행중이다.

5. 압전 필름의 평가 기술 동향

압전 재료의 압전 특성을 측정하는 방법으로는 impedance analyzer를 이용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정하고 이를 통하여 압전 상수를 계산하는 간접 측정법과, 압전 정효과(direct piezoelectric effect) 및 압전역효과(inverse piezoelectric effect)를 이용하여 직접적으로 압전 효과에 의한 발생 전하량 혹은 변위를 측정하려는 직접 측정법이 있다. 압전 필름에서는 기판의 구속에 의해 진동 모드가 영향을 받기 때문에 기존의 공진-반공진 법에 의한 간접측정법은 정확한 압전 상수 값을 얻기 어렵다. 최근에는 압전 필름에서의 전장에 따른 변위 혹은 압력에 따른 전하 발생 등을 직접적으로 측정하여 압전 상수 값을 결정하는 직접 측정법이 많이 연구되고 있으나 이 방법 역시 수~수십 Å 단위의 변위를 측정하거나, 매우 작은 전하량을 감지해내야 하기 때문에 여러 가지 어려움이 따른다. 또한 필름의 압전 특성은 항상 기판에 의한 응력 및 변위의 구속에서 피하기 어렵기 때문에 정확한 압전 계수 보다는 기판의 효과를 고려한 유효 압전 계수 (effective d₃₃) 값을 측정하는 경우가 대부분이다. 박막의 압전 특성 측정법을 정리해보면 다음과 같다.

5.1 간접측정법 - Impedance 측정을 통한 박막의 압전상수 측정법

압전물질의 특성은 주로 중심진동수와 전기역학결합계수로 평가하는데 이들은 압전물질의 압전상수, 유전상수, 탄성상수로 결정된다. 또한 이들 상수는 압전진동자의 전기등가회로 요소인 motional capacitance, resistance, inductance 및 shunt capacitance의 측정으로 결정한다. 등가회로 상수는 주로 bridge method, Q-meter method, transmission circuit method등을 이용하여 측정하여 왔는데 모두다 정교한 전기회로를 제작하여 사용하여야 한다는 까다로운 제한을 가진다. LCR meter로 임의로 선택한 4개 이상의 진동수에서 압전 진동자의 impedance를 직접 측정하고, 이들 data를 컴퓨터로 수치 계산하여 압전진동자의 등가회로 상수를 결정하는 방법을 사용할 경우 비교적 간단한 방법으로 압전특성을 측정할 수 있다.^[28-30] 실제 이 방법에 의한 압전 상수 측정법은 GHz이상의 고주파수에서의 측정을 요하므로 PZT계의 압전 필름에서는 잘 사용되지 않으며, 자세한 내용은 참고 문헌을 참조하길 바란다.

5.2 직접측정법 - 정압전효과와 역압전효과의 이용

보다 직접적인 방법으로 압전상수를 측정하는 방법으로, 정압전효과를 이용하는 방법과 역압전효과를 이용하는 방법이 있다. 압전상수는 2장의 식 (1)에서 표시한 바와 같이

$$d_{ik} = \left(\frac{\partial X_k}{\partial E_i} \right) = \left(-\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_k} \right) \quad (1)$$

로 표시되며, 정압전 효과를 이용할 경우 압전 필름에 응력(σ)을 줘서 전기 변위(D) 즉 발생된 전하량을 읽는 방법을 사용하고, 역압전 효과를 이용할 경우 압전 필름에 전장(E)을 가해 발생된 변위(x)를 측정하는 방법이 사용된다. 모든 경우에, 기판의 크기가 필름의 크기보다 훨씬 크기 때문에 필름의 변형은 기판의 변형을 가져오지 못하나 기판의 변형은 그대로 필름의 변형에 전달된다는 있다는 가정이 사용된다. 정압전 효과를 사용할 경우, 압전 필름의 변형은 기판의 변형에 의해 좌우되므로 기판의 탄성계수 (Young's modulus, Y)와 포와중비 (Poisson's ratio, ν)에 의한 변형이 필름에 그대로 전달되게 된다. 반면 역압전 효과를 사용할 경우, 압전 필름에 걸린 전압에 의해 필름이 변형되도 기판은 변형되지 않는다는 가정이 사용된다. (그림 17)

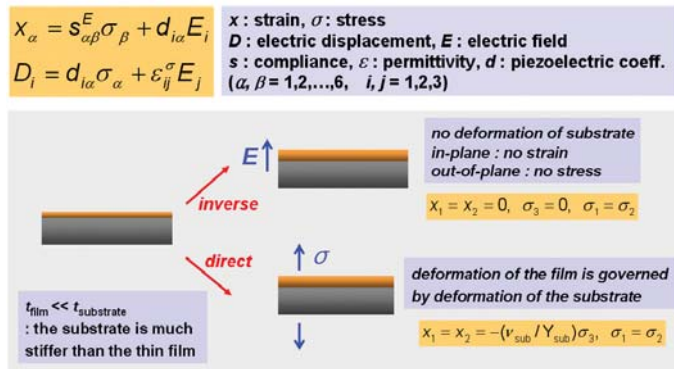


그림 17. 정압전 및 역압전 효과에 의한 유효 압전 상수의 계산식 유도 과정 (I)

이러한 가정 하에서 정압전 및 역압전 효과에 의한 측정 과정에서의 각각의 한계 조건 (boundary condition)을 사용하여 실제 측정되는 변위/전계 비 및 전기 변위/응력 비를 계산한 값을 유효 압전 상수 (effective d_{33} , d_{33}^{eff}) 라 하며, 실제 압전 필름의 압전 상수 측정시 사용되는 값은 이 유효 압전 상수 값이 된다.^[31] (그림 18)

$$D_3 = \epsilon_{33} E_3 + 2d_{31} \sigma_1 + d_{33} \sigma_3$$

$$x_1 = x_2 = (s_{11}^E + s_{12}^E) \sigma_1 + s_{13}^E \sigma_3 + d_{31} E_3$$

$$x_3 = 2s_{13}^E \sigma_1 + d_{33} E_3$$

for inverse piezoelectric measurement

$$x_1 = x_2 = 0, \sigma_3 = 0$$

$$x_1 = (s_{11}^E + s_{12}^E) \sigma_1 + d_{31} E_3 = 0$$

$$x_3 = s_{13}^E (\sigma_1 + \sigma_2) + d_{33} E_3$$

$$d_{33}^{eff} (ip) = \frac{x_3}{E_3} = d_{33} - \frac{2s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} d_{31}$$

for direct piezoelectric measurement

$$x_1 = x_2 = -(\nu_{sub} / Y_{sub}) \sigma_3, E_3 = 0$$

$$D_3 = 2d_{31} \sigma_1 + d_{33} \sigma_3$$

$$(s_{11}^E + s_{12}^E) \sigma_1 + (s_{13}^E + \nu / Y) \sigma_3 = 0$$

$$d_{33}^{eff} (dp) = \frac{D_3}{\sigma_3} = d_{33} - \frac{2(s_{13}^E + \nu / Y)}{s_{11}^E + s_{12}^E} d_{31}$$

그림 18. 정압전 및 역압전 효과에 의한 유효 압전 상수의 계산식 유도 과정 (II)

정압전 효과를 이용하는 필름의 압전 상수 측정법으로는, 시편에 응력을 주는 방법에 따라 한방향으로 응력을 주는 normal load method,^[31] 진동 응력을 주는 cantilever bending method,^[32,33] 가스를 주입하여 정수압 형태의

압력이 가해지는 pneumatic pressure rig method^[34,35] 등이 사용되고 있다. (그림 19)

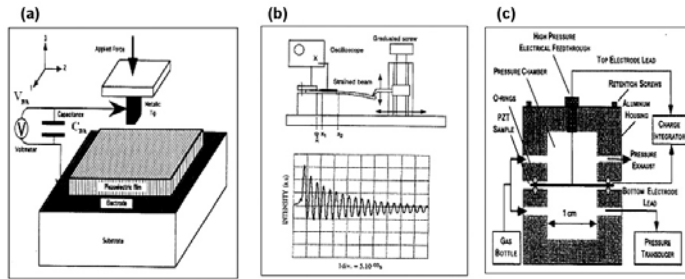


그림 19. 정압전 효과를 이용한 필름의 압전 상수 측정법; (a) normal load method, (b) cantilever bending Method, (c) pneumatic pressure rig method

역압전 효과를 이용하는 필름의 압전 상수 측정법으로는 압전 필름에 전압을 가해 얻어지는 변위를 정밀한 laser interferometer를 이용하여 측정하는 방법이 사용되며, 한쪽에서만 변위를 측정하는 single beam interferometer 방법과, 두 개의 interferometer를 이용 두 변위의 차이의 변화를 측정하는 double beam interferometer 방법이 있다.^[36] (그림 20a) 또한 AFM (Atomic force microscopy) 을 이용하여, 압전 박막 위에 매우 작은 tip을 부착하여 설치하여 이를 이용 변위를 측정하는 방법이 있다.^[37,38] 이 방법은 비교적 쉽고 간단하게 측정할수 있고 필름의 국부적인 부분에서 압전상수 값을 측정할수 있다는 장점을 가지나 tip field interaction, calibration constant, substrate bending effect 등에 의해 정확한 값을 측정하기는 어렵다. 이 방법은 piezoelectric response나 ferroelectric domain을 측정하는데 주로 쓰인다. (그림 20b)

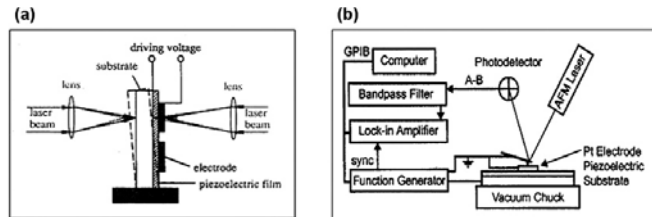


그림 20. 역압전 효과를 이용한 필름의 압전 상수 측정법; (a) laser interferometer method, (b) AFM method

6. 결 론

본 고에서는 대표적인 지능형 재료라 할 수 있는 압전 필름의 제조 기술 및 특성 평가 기술 동향에 대해 살펴 보았다. 지능형 압전 필름은 Inkjet Printer Head, Flexural Plane Wave (FPW) Device, Acoustic Wave Sensors, Microactuators, Ultrasonically Driven Micromachined Si Needle, Uncooled IR Imaging Arrays, Micro-motors 등의 다양한 MEMS 소자에 응용되고, 최근의 경박단소화와 고성능화로의 요구와 박막 재료 기술 발달에 의해 더욱 많은 응용처가 기대되고 있는 재료이다. 기존에 벌크형 재료에 의해 제조되던 부품들도 점점 필름 공정이 가진 경제성과 대단위 생산성 그리고 정밀도 등을 등에 의해 필름형 부품으로 대체가 되고 있으며, 이에 따라 기존의 박

막형 재료보다 큰 변위를 낼수 있는 10 μ m 이상의 고성능의 압전 후막의 제조 기술과, 그에 따른 평가 기술이 요구되고 있는 실정이다. 본 연구팀은 공정 기술 및 평가 기술 개발을 통해 고성능의 지능형 재료 제조에 매진하고 있으며, 앞으로 10~100 μ m 두께의 배향성 압전 후막을 제조하고 그에 따른 평가 기술을 확보하는 것을 목표로 연구가 진행되고 있다.

❁ 참고 문헌

- [1] S. P. Beeby, A. Blackburn, and N. M. White, "Processing of PZT Piezoelectric Thick Films on Silicon for Microelectromechanical Systems," *J. Micromech. Microeng.*, 9 218-229 (1999).
- [2] D. L. Polla and L. F. Francis, "Ferroelectric Thin Films in Micro-electromechanical System Applications," *MRS Bulletin*, 21 [7] 59-65 (1996).
- [3] Y. S. Yoon, J. H. Kim, T. H. Lim, U. A. Bonne, A. M. Schmidt and D. L. Polla, "Mechanical and optical microsystem," *MRS meeting Simposium I*, 143-148 (1997).
- [4] 노광수, "압전 박막 및 후막의 제조와 특성분석," *Proceedings of the 1st KIEE MEMS Symposium*, 1, 1-7 (1999).
- [5] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press (1971).
- [6] X. Du, J. Zheng, U. Belehundu, and K. Uchino, "Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Near the Morphotropic Phase Boundary," *Appl. Phys. Lett.*, 72 19, 2421-2423 (1998).
- [7] D. V. Taylor and D. Damjanovic, "Piezoelectric Properties of Rhombohedral Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films with (100), (111), and Random Crystallographic Orientation," *Appl. Phys. Lett.*, 76 12, 1615-1617 (2000).
- [8] N. Ledermann, P. Muralt., J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, and N. Setter, "{100}-Textured, piezoelectric Pb(ZrxTi_{1-x})O₃ thin films for MEMS: integration, deposition and properties," *Sens. Actuators A*, 105, 162-170 (2003).
- [9] K. G. Brooks, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, and N. Setter, "Orientation of Rapid Thermally Annealed Lead Zirconate Titanate Thin Films on (111) Pt Substrates," *J. Mat. Res.*, 9 10, 2540-2553 (1994).
- [10] S. Chen and I. Chen, "Temperature-Time Texture Transition of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Thin Films: I, Role of Pb-rich Intermediate Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 9, 2332-2336 (1994).
- [11] J. J. Choi, G. T. Park, C. S. Park, J. W. Lee, and H. E. Kim, "Effect of Lanthanum Nitrate Buffer Layer on Orientation and Piezoelectric Property of Pb(Zr,Ti)O₃ Thick Films," *J. Mater. Res.*, 19 12, 3671-3678 (2004).
- [12] G. T. Park, C. S. Park, J. J. Choi, and H. E. Kim, "Orientation Control of Sol-Gel Derived PZT Film by Addition of Polyvinylpyrrolidone," *J. Mater. Res.*, 20 4 882-888 (2005).

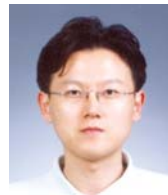
- [13] J. Moon, J. A. Kerchner, J. LeBleu, A. A. Morrone, and J. H. Adair, "Oriented Lead Titanate Film Growth at Lower Temperatures by the Sol-Gel Method on Particle Seeded Substrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 10, 2613-2623 (1997).
- [14] R. W. Whatmore, Q. Zhang, Z. Huang, and R. A. Dorey, "Ferroelectric Thin and Thick Films for Microsystems", *Mat. Sci. Semicon. Pro.*, 5 65-76 (2003).
- [15] R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films", *Chem. Mater.*, 9 2325-2340 (1997).
- [16] 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 2863-2868 (2001).
- [17] G. D. Cicco, "A New Ultrasonic Composite Transducer Implemented with Thick Film Technology", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 44 5 992 (1997).
- [18] V. Ferrari, "Thick Film Resonant Piezo-layers as New Gravimetric Sensors", *Meas. Sci. Technol.*, 8 42 (1997).
- [19] 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* 118 342-348 (2005).
- [20] D. L. Corker, Q. Zhang, R. W. Whatmore and C. Perrin, "PZT 'Composite' Ferroelectric Thick Films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 383-390 (2002).
- [21] 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 2 876-881 (1997).
- [22] Z. Wang, W. Zhu, C. Zhao and O. K. Tan, "Dense PZT Thick Films Derived from Sol-Gel Based Nanocomposite Process", *Mater. Sci. Eng.*, B99 56-62 (2003).
- [23] O. Huang, A. Bandyopadhyay and S. Bose, "Influence of Processing Parameters on PZT Thick Films", *Mater. Sci. Eng.*, B116, 19-24 (2005).
- [24] J. V. Tassel and C. A. Randall, "Electrophoretic Deposition and Sintering of Thin/Thick PZT Films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 955-958 (1999).
- [25] 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 5397-5401 (1999).
- [26] 한병동, 고관호, 박동수, 최종진, 윤운하, 박찬, 김도연, "Effect of Post-Annealing on the Microstructure and Electrical Properties of PMN-PZT films Prepared by Aerosol Deposition Process", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 43 2 106-113 (2006).
- [27] <http://www.mstc.or.jp/>
- [28] 이창효, "박막형 압전진동자의 전기등기회로상수의 측정방법," *J. Natural. Sci.* vol 11, 139 (1992).
- [29] "IRE Standards on Piezoelectric Crystals 1957," *Proc. IRE*, 45, 353 (1957).
- [30] W. G. Cady, *Piezoelectricity*. N.Y ; McGraw-Hill Book (1946).

- [31] K. Lefki and G. J. M. Dormans, "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films," J. Appl. Phys., 76 3 (1994).
- [32] B. Jaber, D. Remiens, E. Cattan, P. Tronc, B. Thierry, "Characterization of ferroelectric and piezoelectric properties of lead titanate thin films deposited on Si by sputtering," Sens. Actuators A, 63, 91 (1997).
- [33] M. Dubois, P. Muralt, "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of AlN and $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films," Sens. Actuators A, 77, 106 (1999).
- [34] F. Xu, F. Chu, and S. T. McKinstry, "Longitudinal piezoelectric coefficient measurement for bulk ceramics and thin films using pneumatic pressure rig," J. Appl. Phys., 86 1 (1999).
- [35] G. T. Park, J. J. Choi, J. Ryu, H. Fan, and H. E. Kim, "Measurement of Piezoelectric Coefficient of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Strain-Monitoring Pneumatic Loading Method," Appl. Phys. Lett., 80 24 4606-4608 (2002).
- [36] A. L. Kholkin, Ch. Wutrich, D. V. Taylor, and N. Setter, "Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films," Rev. Sci. Instrum., 67, 1935 (1996).
- [37] J. A. Christman, R. R. Wollcott Jr., A. I. Kingon, and R. J. Nemanich, "Piezoelectric measurement with atomic force microscopy," Appl. Phys. Lett., 73, 3581 (1998).
- [38] G. Zavala and J. H. Fendler, "Characterization of ferroelectric lead zirconate titanate films by scanning force microscopy," J. Appl. Phys., 81 11 (1997).



최 종 진

- 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
- 관심분야 : 배향성 솔-젤 필름, 에어로졸 공정에 의한 지능형 후막 제조
- E-mail : finaljin@kmail.kimm.re.kr



한 병 동

- 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부 선임연구원
- 관심분야 : 에어로졸 공정을 통한 기능성 후막 제조, 지능형 후막의 미세구조 제어
- E-mail : cera72@kmail.kimm.re.kr



박 동 수

- 한국기계연구원 재료기술연구소 미래기술연구부장
- 관심분야 : 신코팅공정, 기능성 후막코팅
- E-mail : pds1590@kmail.kimm.re.kr