

Sol-Gel 법에 의한 압전 PZT 후막의 제조

박종환* · 방국수** · 박찬*

*부경대학교 재료공학과

**부경대학교 신소재시스템공학과

Fabrication of Piezoelectric PZT Thick Film by Sol-gel Process

Jong-whan Park*, Kook-soo Bang** and Chan Park*

*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

**Department of Advanced Materials system Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

KEY WORDS: PZT powder, PZT 분말, Sol-gel process 솔-젤 법, Aerosol deposition method 에어로졸 증착법, FE-SEM 전계방사형 전자현미경, Thick film 후막, TEM 투과식 전자현미경

ABSTRACT: Lead zirconate titanate (PZT) thick films with thicknesses of 20-100 μm were fabricated on silicon substrates using an aerosol deposition method. A PZT powder solution was prepared using a sol-gel process. The average diameters (d_{50}) obtained were 1.67, 1.98, and 2.40 μm when the pyrolysis temperatures were 300°C, 350°C, and 450°C respectively. The as-deposited film had a uniform microstructure without any cracks or pores. The as-deposited films on silicon were annealed at a temperature of 700°C. The 20- μm -thick PZT film showed good adherence between the PZT film and substrate, with no tearing observed in the conventional solid phase process. This was probably because the presence of pores produced from organic residue during annealing relieved the residual stresses in the deposited film.

1. 서 론

1880년 Pierre Curie 형제에 의해 발견된 압전현상은 1950년대에 이르러 상용화되기 시작하였고, 지금 우리 생활 주변에 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 가스레인지의 착화나 라이터 착화를 비롯하여 산부인과와 내과 병원에서 사용되는 초음파 촬영기, 산업현장의 초음파 검사기, 디젤 자동차의 연료분사 시스템 등 수많은 예를 들 수 있다. 산업이 고도화되고 자동차 및 초정밀화, 지능화됨에 따라 압전 세라믹스의 수요는 급증할 것으로 기대되며, 해양자원 활용을 위한 수중측정장치 및 탐색기술 등에서의 압전 세라믹스의 응용기술이 활용되고 있다. 특히 최근에 해양구조물의 상태를 파악하여 잔존수명을 예측하는 구조건전성모니터링(Structural health monitoring, SHM)기법에 관한 연구가 활발히 수행되어 오고 있다(Hong and Kim, 2012). 이 SHM 법을 이용하여 고주파수 대역 신호로부터 구조물의 상태를 식별할 수 있는 기법들이 최근 스마트재료의 개발과 함께 비약적인 발전을 이루고 있으며 가장 대표적인 스마트 재료로서 Pb(Zr,Ti)O₃ (이하 PZT)를 들 수 있다(Park et al., 2010). 또한 지능형 센서로서 PZT를 이용하면 교량, 터널, 제방,

하천 등의 신속대응 자동화 시스템 개발에 크게 기여하여, 현재 시설물 변형을 감지하는 센서의 단점인 작은 충격에도 생기는 고장 및 짧은 수명 등의 단점을 보완 할 것으로 기대된다. PZT는 대표적인 압전 재료로서 강유전성, 압전성, 초전성 등의 다양한 성질을 가지고 있으며, 벌크뿐만 아니라 막의 형태로 여러 분야에서 많은 응용이 이루어지고 있다(Haertling, 1999). 현재 IT기기가 소형화됨에 따라 고도의 집적화, 다기능화 디바이스 개발을 목적인 각종 기관 위에서의 압전막 형성 기술 개발이 진행 중이다. Sol-gel 법은 용액에 PZT 분말을 균일하게 잘 혼합한 후, 일반적인 스핀코팅(Spin coating) 공정에 따라 원하는 기관에 막을 증착하는 방법이다. 막 증착 후 열처리를 통해 솔-젤(Sol-Gel)용액에 함유된 유기물이 제거됨과 동시에 막 결정화가 일어나며, 최종 소결 공정을 거쳐 결정상의 PZT 후막이 형성된다. 솔-젤 법에 주로 사용되는 열처리 온도는 500~700°C이며, 이는 PZT 막을 완전히 치밀화 시키기에는 낮은 온도이다. 따라서 이 공정에 의해 제조된 후막은 대부분 기공을 많이 포함하고 있는 치밀하지 못한 구조를 보이며, 이에 따라 벌크 세라믹스보다 낮은 전기적, 기계적 특성을 나타낸다(Khilkin et al., 2001). 또한 한 번의 공정으로 1 μm 이상 두께의

Received 3 July 2014, revised 4 February 2015, accepted 9 February 2015

Corresponding author Chan Park: +82-51-629-6360, chanpark@pknu.ac.kr

© 2015, The Korean Society of Ocean Engineers

막을 얻기 힘들며, 반복 코팅 공정을 통해 10 μm 이상의 두꺼운 막을 제조할 수 있으나 이 경우 막 내부에 균열이 발생하는 것으로 알려져 있다(Schwartz, 1997). 에어로졸 증착법(Aerosol deposition method)은 고밀도의 세라믹 막을 단시간에 제조할 수 있는 새로운 막 형성 기술이다(Akedo and Lebedev, 1999). 출발 원료로 세라믹 미립자를 사용하며 에어로졸 상태로 만들어 기판에 고속으로 충돌시킴으로 상온에서 치밀한 후막을 제조할 수 있다는 것이 특징이다. 그래서 복잡한 조성의 화합물로 구성된 막을 쉽게 제조할 수 있으며 기판 재질도 선택의 폭이 넓다는 것이 다른 기술에서는 찾아볼 수 없는 장점이다(Zhilun et al., 1989). 그러나 증착된 PZT계 막은 분말 미립자의 충돌로 인한 높은 충격 에너지로 인하여 미세구조의 변형과 결합을 가져오며(Choi et al., 2007), 따라서 에어로졸 증착 후 생성된 막의 구조적 결함을 회복하고 전기적 특성을 향상시키기 위해 적합한 온도에서 어닐링 한다. 에어로졸 공정으로 증착된 막에서 발생하는 잔류 압축 응력은 내부응력의 일종이다. 일반적으로, 막 내에 축적된 전체 내부 잔류응력은 막이 두꺼워질수록 증가한다. 그러므로 후막은 막의 후열처리 동안 높은 내부 응력과 외부 열응력에 의해 기판으로부터 뜰어져 나갈 수 있다(Park et al., 2001). 고상 반응법으로 만든 PZT 분말로 제조된 후막의 경우에는 두께가 20 μm 을 넘는 경우에 후열처리 하였을 때는 기판과 막 사이의 분리가 일어나는 것을 확인하였다(Kim et al., 2013). 따라서 본 연구에서는 20 μm 이상의 후막을 열처리할 때 생기는 균열의 발생을 막기 위해서 막 내부에 미세한 기공을 첨가하여 잔류 내부 응력을 완화시키는 방법을 선택하였으며, 이를 위해 PZT 분말에 유기물을 첨가하는 솔-젤 법을 이용하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 유기물이 포함된 PZT 분말을 솔-젤 법으로 제조하였으며, 입도 분석기(LS230, Beckman Coulter Inc., Fullerton, CA, USA)를 통하여 입자의 형상과 크기를 관찰 하였다. 건조된 PZT 겔 분말을 대기 중에서 가열하여 열중량 분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)와 시차열 분석법(Differential thermal analysis, DTA)를 사용하여 열분석 하였다. 그 후 에어로졸 증착법을 통하여 20 μm 이상의 두께를 가지는 PZT 후막을 제조하였다. 에어로졸 증착 후 생성된 막을 급속열처리(Rapid thermal annealing, RTA)으로 열처리한 후 막의 표면과 단면, 미세구조 등은 전계방사 전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) (JSM-6700F, Jeol Co., Tokyo, Japan)과 투과식 전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) (JEM-2100F, Jeol Co., Tokyo, Japan)을 통하여 관찰하였다.

2.1 시편의 제조

유기물이 포함된 PZT 분말은 솔-젤 법으로 제조하였으며, 분말의 원료로는 아세트산 납삼수화물(Lead acetate trihydrate) $\{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)와 지르코늄 프로프산화물(Zirconium propoxide) $\{\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

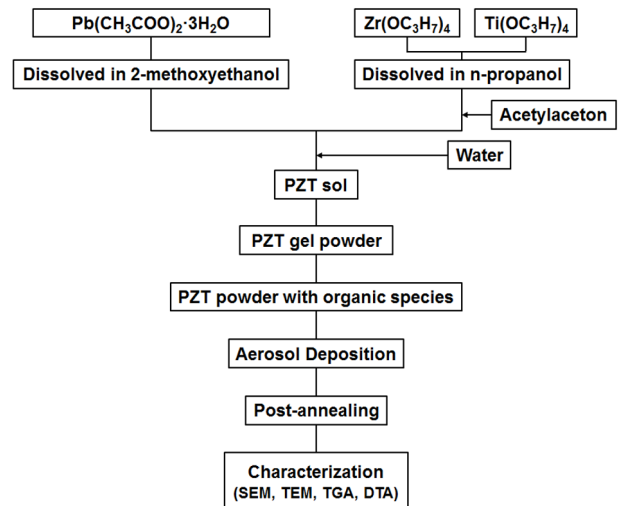


Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure.

(70wt% in-propanol, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)}, 그리고 타이타늄 프로프산화물(Titanium propoxide) $\{\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (98%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)를 사용하였다. 유기물이 포함된 PZT 후막 제조를 위한 분말 합성 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 아세트산 납삼수화물을 2-메톡시 에틸알콜(2-methoxyethanol)에 용해시키고 남아 있는 수분을 제거하기 위해서 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 교반시켰다. 반응물들의 빠른 가수분해를 피하기 위해서 아세틸아세톤(Acetylacetone)에 의한 킬레이트 화합물과 n-프로페놀(n-propanol)에 지르코늄(Zr)과 타이타늄(Ti) Propoxide를 녹였다. 아세트산 납삼수화물 용액이 실온으로 냉각되면 Zr-Ti 용액과 섞은 뒤, 1시간 동안 교반 시켰다. 솔(Sol)의 가수분해를 위해 물을 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Pb}]=4$ 의 몰분율로 넣어준 후에 다시 24시간동안 교반 시켜서 0.6M의 농도를 가진 연노란색의 PZT 용액을 얻었다. 이렇게 얻어진 용액을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 말려서 PZT 겔상태의 분말을 만들었다. 건조된 PZT 겔분말을 대기 중에서 승온 속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 열중량 분석법(TGA)과 시차열 분석법(DTA)를 사용하여 열분석 하였다.

2.2 막의 제조 및 미세구조 관찰

상온에서 빠른 속도로 PZT 후막을 만들기 위해서 에어로졸 증착법을 사용하였다. 에어로졸 챔버(Chamber)속에는 막의 원료가 되는 분말이 들어 있으며, 운반가스(Carrier gas)인 산소와 섞이면서 에어로졸화가 된다. 에어로졸화 된 입자들은 가스라인을 통과하여 증착 챔버로 운반되며, 증착 챔버 속의 노즐을 통해서 기판으로 분출된다. 노즐의 분출구는 5 \times 0.5mm 2 의 직사각형 모양이며, 노즐을 통과한 분말 입자들은 수백 m/sec로 가속되어 기판에 충돌하는데 이때 얻어진 충격에너지로 막이 증착되어진다. 운반가스는 질량유량계(Mass flow controller, MFC)를 이용하여 30L/min으로 유지시켰다. 이때 에어로졸 챔버와 증착 챔버의 내부 기압은 각각 0.08Mpa와 400Pa였다. 모터로 움직이는 X-Y 스테이지로 기판을 스캔하여 5 \times 12mm 2 의 막이 얻어졌다. 열처리 전후의 막의 표면과 단면, 미세구조 등은 전계방사 전자현미경과 투과식 전자현미경을 통하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 원료 분말

치밀하고 균일한 막을 에어로졸 증착법으로 제조할 때 분말 입자 크기의 제어는 아주 중요하다고 알려져 있다. Fig. 2-(a), (b), (c)는 PZT 겔 분말을 각기 다른 온도에서 열분해한 분말들의 SEM 사진들을 보여준다. 각각 300°C, 350°C, 450°C에서 열분해 하였으며, Fig. 2-(d)의 입도 분석 결과에서 나타나듯이 0.4~10 μ m의 넓은 입자 크기 분포를 관찰 할 수 있었다. 평균입자(d_{50})값은 300°C, 350°C, 450°C에서 열분해 하였을 때, 각각 1.67 μ m, 1.98 μ m, 2.04 μ m으로 측정되었다. PZT Sol 용액으로부터 건조시킨 PZT 분말의 TGA/DTA곡선은 Fig. 3-(a)에서 보여준다. 이 분말을 600°C로 가열하면, 약 28%의 무게 감소가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 열처리에 의한 wt% 감소는 분말에 포함된 유기물질이 휘발에 의한 것으로 성막 속도는 분말 속의

유기물질의 양이 많을수록 높아진다. 성막 후 재 열처리시 2차 휘발이 일어나서 생기는 공극의 영향으로 필름의 박리를 막아 주는 역할을 한다. 그러나 유기물의 양이 늘어나서 공극이 커지면 필름의 전기적 특성이 떨어짐으로 성막속도, 필름의 내구도, 전기적 특성 등을 고려하여 유기물의 양을 조절할 필요성이 있다. 100°C주변에서 일어나는 최초의 무게 감소는 유기용매의 증발에 의한 것으로 판단되며, 흡열반응의 DTA 피크를 동반하였다. 150°C~350°C의 온도 범위에서는 현저한 무게감소와 두 개의 발열 반응의 피크가 관찰되었으며, 이것은 휘발성의 CO₂, CO, H₂O, OH의 분해와 증발에 의한 것이다(Kim et al., 1997). 350°C가 넘어서면서 무게 변화 속도는 느려졌으며, 이것은 잔류 유기 탄화물들의 분해가 일어남을 의미한다(Malic et al., 2005). 또한, 600°C 근처부터는 무게변화가 거의 없었다. TGA곡선에 따르면, 300°C, 350°C, 450°C에서 처음 겔 분말의 무게에 비해서 각각 81.2%, 78.2%, 75.7%가 남아 있는 것을 알 수 있다. 600°C

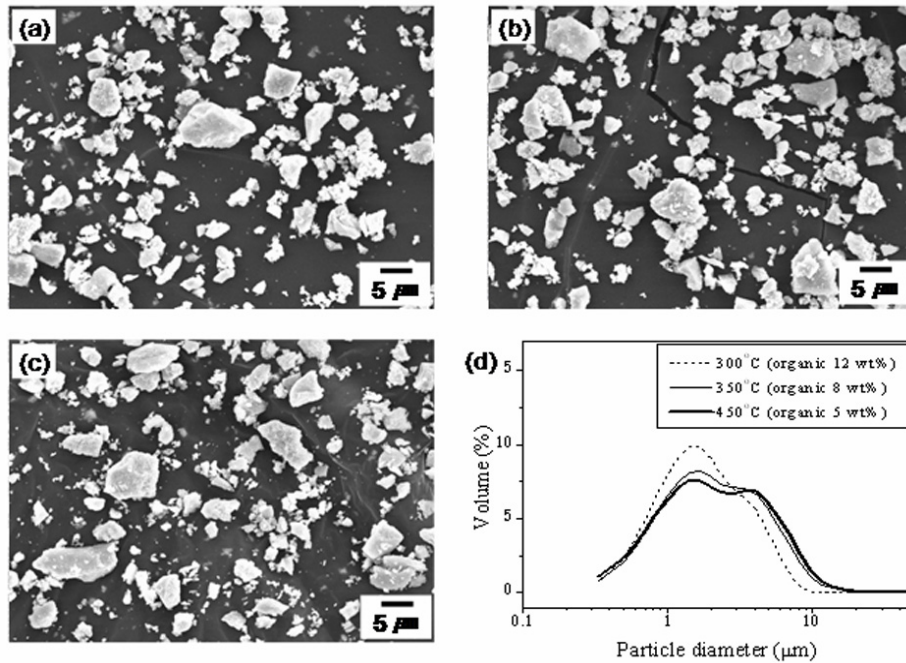


Fig. 2 SEM image of prepared PZT powder: decomposed at (a) 300°C (b) 350°C (c) 450°C and (d) particle size distribution.

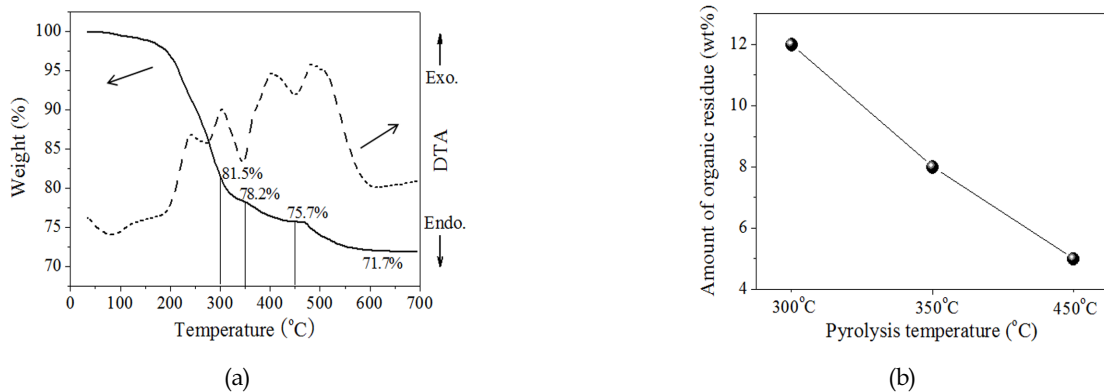


Fig. 3 Characteristics of PZT powder: (a) TGA/DTA curve and (b) Amount of residue with pyrolysis temperature.

에서 PZT 겔 분말 속의 유기물이 완전히 증발 제거되었다고 가정하면, 열분해 후의 분말에 첨가되어 있는 유기물의 양은 열분해 온도에 의한 함수로 나타낼 수 있으며, 특히 300°C 이후의 온도에서 잘 성립됨을 Fig. 3-(b)에서 알 수 있다. 300°C와 350°C, 450°C에서 열분해 된 PZT 분말에서 남은 유기물의 양은 각각 12wt%, 8wt%, 5wt%이다.

3.2 막의 증착

Fig. 4(a)(b)는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 20μm의 두께로 형성된 막의 단면을 전계주사현미경(FE-SEM)으로 촬영한 것이다. 이 막은 450°C로 열분해된 분말을 통하여 준비되어 졌다. 막은 고상 반응법으로 제조한 PZT분말로 증착시킨 막과 같이 어떠한 균열이나 큰 기공도 없이 균일한 두께와 치밀한 미세구조를 가지고 있다. Fig. 4(c)에서는 투과전자현미경의 사진과 선택영역 회절(Selected area electron diffraction, SAED)패턴을 보여준다. SAED패턴은 선명한 회절점과 비정질을 나타내는 광륜을 보여 주는데, 이것은 막의 미세구조가 비정질상과 결정질의 PZT를 포함하고 있다는 것을 나타낸다. 유기물의 포함 유무에 관계없이 에어로졸 증착법으로 막을 증착하였을 때 비슷한 미세구조를 나타내지만, 유기물이 포함되었을 경우에는 막의 증착 속도가 확실히 달라진다. Fig. 5는 원료 분말에 따른 막의 증착 속도를 나타내었다. 유기물의 양이 증가할수록 증착 속도도 증가한다는 것을 알 수 있으며, 유기물이 포함 된 PZT 분말에서 가장 낮은 증착 속도를 보인 450°C 열분해 분말조차도 고상 반응법의 분말에 의한 증착 속도보다 10배정도 빠른 증착 속도를 보여 주었다(Table 1). 에어로졸 공정에서 원료 분말에 유기물이 첨가 되었을 때, 세라믹 후막의 증착 속도에 큰 영향을 끼치는 것으로 판단되며, 3.3μm/sec의 증착속도는 100μm의 막을 불과 30초에 만들 수 있다는 것을 의미하며, 이는 다른 후막 제조 공정에 비해서 증착 속도만 놓고 보았을 때에도 큰 이점이 있음을 알 수 있다.

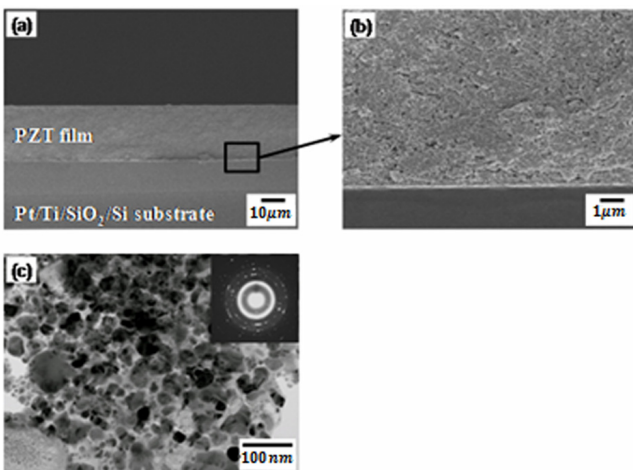


Fig. 4 FE-SEM micrographs showing cross-sectional view of as-deposited PZT film on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate: (a) low magnification, (b) high magnification image for the selected area and (c) TEM and SAED pattern

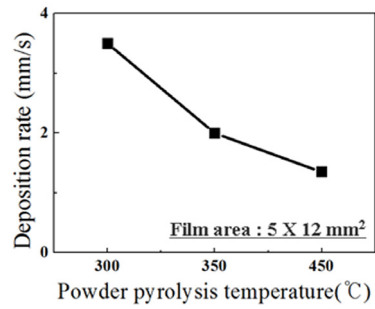


Fig. 5 Deposition rate of PZT film with pyrolysis temperature

Table 1 Deposition rate

Starting Materials	Deposition rate [μm/sec]
Solid Reaction Process	0.1
Sol/Gel Process (Pyrolysis Temperature)	300°C
	350°C
	450°C
	3.3
	2
	1.3

3.3 후열처리후의 막의 변화

20μm의 두께를 가진 유기물이 포함된 PZT 후막을 급속열처리로 700°C에서 5분간 열처리하였다. 승온 속도는 20°C/s였고 공랭시켰다. Fig. 6-(c), (d)는 열처리 전후의 후막 상태를 보여주며, 유기물이 포함된 분말은 전혀 균열이나 뜯김이 없이 막이 유지되고 있음을 보여준다. Fig. 6-(a), (b)는 종래의 고상 반응법을 통한 박막의 경우로서 찢어지는 현상이 뚜렷이 나타나게 된다(Evance and Hutchinson, 1995).

이에 비해 솔-젤 법의 경우 열처리 시에, 막 내부의 잔류 유기물들이 제거되면서 기공이 남게 되어 막에서 잔류 압축 응력을

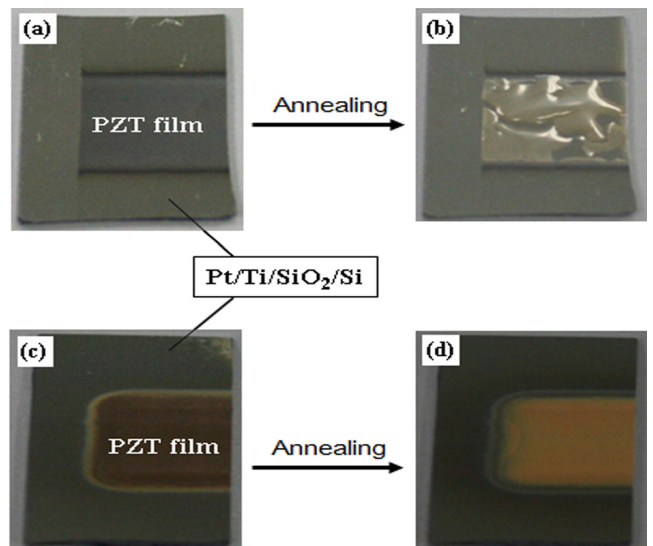


Fig. 6 Optical image of PZT film by aerosol deposition: (a) solid phase process before annealing, (b) solid phase process after annealing, (c) solid-gel process before annealing and (d) solid-gel process after annealing.

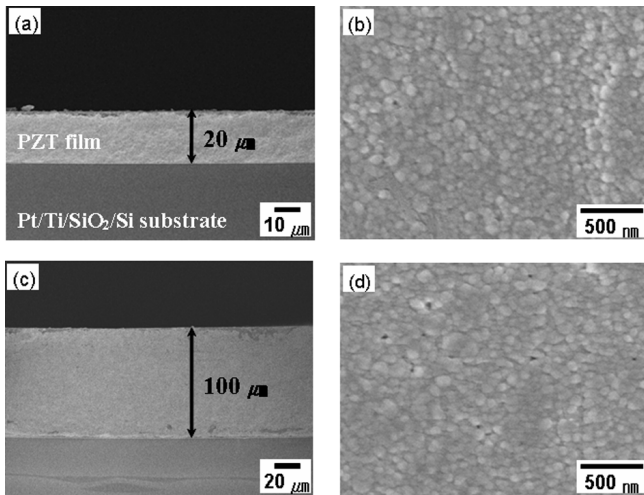


Fig. 7 FE-SEM micrographs showing cross-sectional view of as deposited PZT film: (a) low magnification with 20 μ m thickness (b) high magnification of (a), (c) low magnification with 100 μ m thickness and (d) high magnification of (c).

완화시키는데 기여하는 것으로 판단되어 진다. Fig. 7은 450 $^{\circ}$ C에서 열분해 된 분말로 증착 시킨 막을 급속열처리를 이용해서 700 $^{\circ}$ C 열처리하였을 때, 단면과 표면의 FE-SEM 사진을 보여준다. 20 μ m과 100 μ m의 후막이 열처리 후에도 미세균열과 뜯김이 없고, 기판에 대한 접착력이 좋은 것을 알 수 있다.

4. 결 론

유기물이 포함된 PZT 분말을 제조한 후 에어로졸 공정으로 후막을 증착시켰다. 생성된 PZT 후막을 열처리한 후 막의 표면과 단면 등의 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 솔-젤(Sol-gel)법에 의해 제조된 분말은 0.4~10 μ m의 넓은 입자 크기 분포를 관찰 할 수 있었다. 평균입자(d_{50})값은 300 $^{\circ}$ C, 350 $^{\circ}$ C, 450 $^{\circ}$ C에서 열분해 하였을 때, 각각 1.67 μ m, 1.98 μ m, 2.04 μ m으로 측정 되었다. 이 분말을 600 $^{\circ}$ C로 가열하면, 약 28%의 무게 감소가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 열처리에 의한 wt% 감소는 분말에 포함된 유기물질이 휘발에 의한 것으로 성막 속도는 분말 속의 유기물질의 양이 많을수록 높아졌다.

(2) 잔류유기물이 포함된 분말을 이용하여 밀도가 높고 기공도가 낮은 후막의 제조가 가능하였다. 아울러 유기물의 양이 증가할수록 증착 속도도 증가한다는 것을 알 수 있으며, 유기물이 포함된 PZT 분말에서 가장 낮은 증착 속도를 보인 450 $^{\circ}$ C에서 열분해 분말조차도 고상 반응법의 분말에 의한 증착 속도보다 10배 정도 빠른 증착 속도를 보여 주었다. 증착속도는 단가를 결정하는 중요한 요인으로, 증착 속도가 빨라지면 단가가 떨어지고 생산 속도가 늘어나게 된다.

(3) 증착된 PZT 후막을 RTA으로 700 $^{\circ}$ C에서 5분간 열처리한 후의 후막상태는 균열이나 뜯김이 없이 매끄러운 표면 상태를

보여 주었다. 이는 열처리 시에, 막 내부의 잔류 유기물들이 제거되면서 기공이 남게 되어 막에서 잔류 압축 응력을 완화시키는데 기여하는 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의 연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

References

- Akedo, J., Lebedev, M., 1999. Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 5397-5401.
- Choi, J.J., Jang, J.H., Hahn, B.D., Park, D.S., Yoon, W.H., Ryu, J.H., Park, C., 2007. Preparation of Highly Dense PZN-PZT Thick Films by the Aerosol Deposition Method using Excess PbO Powder. *Journal of American Ceramic Society*, 90(11), 3389-3394.
- Evans, A.G., Hutchinson, J.W., 1995. The Thermomechanical Integrity of Thin Films and Multilayers. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(7), 2507-2530.
- Haertling, G.H., 1999. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of American Ceramic Society*, 84(3), 797-818.
- Hong, D.S., Kim, J.T., 2012. Temperature Effect on Impedance-based Damage of Steel-Bolt Connection using wireless Impedance Sensor Node. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 26(1), 27-33.
- Khilkin, A.L., Yarmarkin, V.K., Wu, A., Avdeev, M., Vilarinbo, P.M., Baptista, J., 2001. PZT-based Piezoelectric Composites via Modified Sol-Gel Route. *Journal of European Ceramic Society*, 21(10), 1535-1538.
- Kim, C.J., Yoon, D.S., Jiang, Z., No, K., 1997. Investigation of the Drying Temperature Dependence of the Orientation in Sol-Gel Processed PZT Thin Films. *Journal of Materials Science*, 32, 1213-1219.
- Kim, K.H., Bang, K.S., Park, C., 2013. Fabrication of Piezoelectric PZT film by Aerosol Deposition Method. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 27(6), 95-99.
- Malic, B., Cilensek, J., Mandeljc, M., Kosec, M., 2005. Crystallization Study of the Alkoxide-Based Pb(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O₃ Thin-Film Precursor. *Acta Chimica Slovenica*, 52, 259-263.
- Park, J.H., Lee, S.H., Kim, J.T., 2010. Development of Acceleration-PZT Impedance Hybrid Sensor Nodes Embedding Damage Identification Algorithm for PSC Girders. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 24(3), 1-10.

- Park, Y., Lee, J.K., Chung, I., Lee, J.Y., 2001. Delamination Behavior of Pt in a $\text{SiO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{Pt}$ Ferroelectric Thin-Film Capacitor. *Journal of Applied Physics*, 89(3), 2327-2331.
- Schwartz, R.W., 1997. Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films. *Chemistry of Materials*, 9, 2325-2340.
- Zhilun, G., Longtu, L., Suhua G., Xiaowen, Z., 1989. Low-Temperature Sintering of Lead-Based Piezoelectric Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 72 (3), 486-491.