

## 상은 진공 분말 분사 공정을 이용한 다층 박막 소재의 제조 및 전기적 특성

류정호<sup>1</sup>, 안철우<sup>1</sup>, 김종우<sup>1</sup>, 최종진<sup>1</sup>, 윤운하<sup>1</sup>, 한병동<sup>1</sup>, 최준환<sup>1</sup>, 박동수<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 재료연구소 기능세라믹연구실

## Fabrication and Characterization of Multi-layered Thick Films by Room Temperature Powder Spray in Vacuum Process

Jungho Ryu<sup>1</sup>, Cheol-Woo Ahn<sup>1</sup>, Jong-Woo Kim<sup>1</sup>, Jong-Jin Choi<sup>1</sup>, Woon-Ha Yoon<sup>1</sup>,  
Byung-Dong Hahn<sup>1</sup>, Joon Hwan Choi<sup>1</sup>, and Dong-Soo Park<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Korea Institute of Materials Science (KIMS), Functional Ceramics Group, Changwon 642-842, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 23, 2012)

**Abstract:** Room temperature powder spray in vacuum process, so called Aerosol deposition (AD) is a room temperature (RT) process to fabricate thick and dense ceramic films, based on collision of solid ceramic particles. This technique can provide crack-free dense thin and thick films with thicknesses ranging from sub micrometer to several hundred micrometers with very fast deposition rates at RT. In addition, this technique is using solid particles to form the ceramic films at RT, thus there is few limitation of the substrate and easy to control the compositions of the films. In this article, we review the progress made in synthesis of piezoelectric thin/thick films, multi-layer structures, NTC thermistor thin/thick films, oxide electrode thin films for actuators or sensor applications by AD at Korea Institute of Materials Science (KIMS) during the last 4 years.

**Keywords:** Piezoelectric, Oxide electrode, NTC Thermistor, Room temperature powder spray in vacuum, Aerosol deposition, Thin/thick film, Multi-layer

### 1. 서 론

에어로졸 데포지션 공정 (aerosol-deposition, AD) 으로 알려진 상온 진공 분말 분사 공정은 고상의 마이크로 크기 세라믹 분말을 진공 중에 이송가스와 함께 분사함으로써 상온 상태에서 나노결정립의 치밀한 세라믹 박막/후막을 성막할 수 있는 기술이다 [1-33]. 이 방법은 고상의 세라믹 분말을 강한 기계적 충격을 이용하여 세라믹 박막/후막을 성막할 수 있기 때문에,

1) 고속 성막, 2) 상온 고밀도 성막, 3) 두께 조절의 용이성, 4) 세라믹 막의 조성 제어, 5) 다양한 모재의 적용 등의 장점을 가지고 있다 [1].

상은 진공 분말 분사 공정을 이용한 고품질의 세라믹 박/후막은 대표적인 전자 세라믹스인 압전 소재 [2-14], 유전소재 [15,16]를 비롯하여 SOFC용 전해질 소재 [17-20], 리튬이온전지용 전해질 소재, 전극 소재 [21] 등의 에너지 소재, 내부식, 내마모 구조용 소재 [22,23], 광촉매 [24-26], SCR 촉매를 포함한 환경 소재, 생체친화세라믹 코팅 등의 생체 소재 [27-29] 등의 다양한 용도로 연구개발이 국내외적으로 활발히

a. Corresponding author: pds1590@kims.re.kr

진행되고 있다. 특히 압력, 진동, 온도 감지와 같은 물리량 감지 센서 소재로써 상온 분사 공정에 의한 세라믹 박막소재의 응용이 기대되는데, 이는 다양한 모재에 대해 강한 결합력을 가지는 고밀도의 고품질 세라믹 소재를 고속으로 대면적 성막을 할 수 있기 때문이다 [1].

촉각 센서, 구조진단 센서 등의 물리량 감지 센서는 압력, 진동, 온도 등의 물리적인 변화를 전기신호로 변환시켜주는 센서를 의미한다. 이러한 물리량 감지 센서는 가전제품을 비롯하여 자동차, 생체공학용 의료기, 환경제어, 자동화 기기, 로봇, 교량이나 발전소 등의 구조물 안전 진단 센서 등에 활용되고 있으며, 유비쿼터스 센서 네트워크 (USN) 기술의 발전으로 인해 기술 개발 요구가 점차 증가하고 있다. 촉각 센서로 대표되는 압력감지 센서는 대표적인 지능형 소재인 압전 소재를 통하여 구현가능하며, 고전압출력을 가지는 압전 소재를 적용할 경우, 소재자체에서 압력에 따라 발생하는 전기적인 신호를 효율적으로 변환함으로써, 센서소자, 부가적인 구동회로, 입출력 신호처리의 단순화를 꾀할 수 있다. 온도센서의 경우 부온도 계수 써미스터 (NTC-negative temperature coefficient thermistor)를 사용하여 접촉 또는 비접촉 물체의 온도를 빠른 응답속도로 감지가 가능하며, 적외선 센서로의 응용도 가능하다.

한편, 상기한 각기 다른 지능형 소재를 복합화 할 경우 하나의 센서소자에서 다양한 자극에 대하여 선택적으로 감지할 수 있는 복합 센서용 소재를 구현할 수 있으나 현재 복합 지능형 소재를 사용한 센서의 연구개발은 미미한 것으로 분석된다.

본 연구실에서는 상온 진공 분말 분사 공정의 장점을 활용하여 물리량 감지용 고밀도 세라믹 다층 박막소재의 개발에 관한 연구를 지식경제부 소재원천 개발사업을 통하여 2008부터 지원을 받았으며, 본 논문에서는 이를 통한 주요한 연구 개발 결과를 소개하고자 한다.

## 2. 상온 진공 분말 분사 공정에 의한 박막 소재의 개발

### 2.1 압전 박막의 응력 제어에 의한 특성 향상

고감도 압전 센서에 적용하기 위한 압전 박막은 가능한 높은 압전 특성을 가져야 한다. 압전 박막의 특성은 기관과의 계면 응력에 의해 크게 변화할 수 있는데, 에피 박막의 경우에 강한 압축응력을 계면에

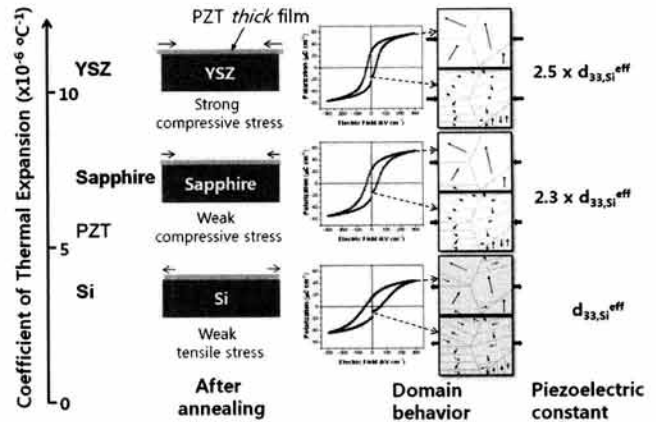


Fig. 1. Schematic diagram of high piezoelectric performance in PZT thick films grown on various substrates; their stresses were controlled by the thermal expansion mismatch between substrates and PZT films [12].

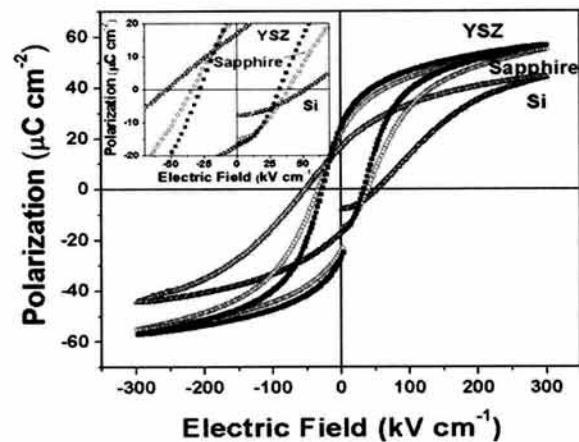


Fig. 2. Ferroelectric properties in annealed PZT films deposited on various substrates [12].

인위적으로 인가하게 될 경우 압전 특성이 크게 향상될 수 있음은 알려져 있다.

본 연구에서는 압전 박막을 상온 분말 분사 공정에 의해 제조함에 있어서 모재의 변화에 따른 압전 박막의 잔류응력을 분석하고 잔류응력의 크기에 의한 압전 특성의 향상에 대하여 분석하였다. 그림 1에서 보인바와 같이 압전 박막의 후열처리 공정시 냉각중에 기관과의 열팽창계수 차이에 의하여 유기되는 잔류응력의 차이가 발생할 수 있다. 즉 실리콘과 같이 압전  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) 박막에 비하여 낮은 열팽창 계수

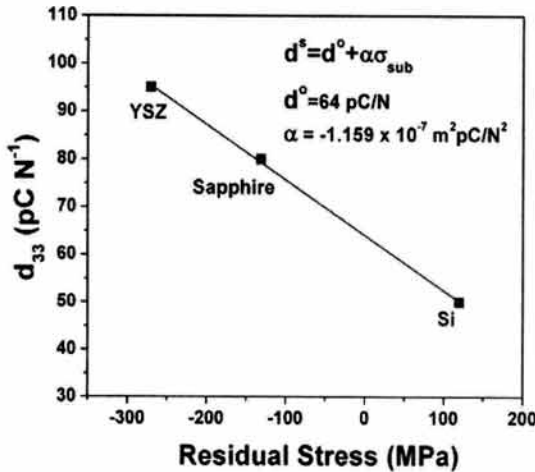


Fig. 3. Direct piezoelectric constants ( $d_{33}^{eff}$ ) in annealed PZT films deposited on various substrates [12].

를 가지는 기판을 사용할 경우 PZT 박막에는 인장응력이 유기되며, 사파이어나 YSZ (yttria-stabilized zirconia) 기판과 같이 높은 열팽창계수를 가지는 기판의 경우 압축응력이 유기된다 [12]. 이러한 원리를 사용하면 압전 PZT 필름의 잔류응력을 제어할 수 있으며, 본 연구에서는 실리콘 기판의 경우 약 120 MPa의 인장응력, 사파이어 기판의 경우 약 130 MPa의 압축응력, YSZ 기판의 경우 270 MPa의 압축응력이 잔류함이 고분해능 X-ray diffractometer (XRD)로 분석되었다. 잔류응력의 변화는 그림 2, 3에 보인 바와 같이 강유전 압전 특성을 크게 변화시켰으며, 압축응력이 PZT 압전 박막에 잔류하였을 때 우수한 강유전, 압전 특성을 얻을 수 있었다. 특히 압전 상수  $d_{33}$ 의 경우에 YSZ 기판과 같이 강한 압축응력이 잔류할 경우 Si 기판의 인장응력 시 보다 약 2배에 달하는 매우 큰 특성향상을 관찰할 수 있었다.

한편 상온 분말 분사 공정은 소결성이 나쁜 세라믹스를 높은 밀도를 가지는 박/후막으로 성막할 수 있는 장점을 가진다.  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN)으로 대표되는 무연계 압전 세라믹스의 경우 K와 Na의 높은 휘발로 인하여 치밀한 소결체를 얻기 어려우며, 박막이나 후막에서는 제대로 된 전기적 특성을 얻기가 매우 어렵다 [2,4]. 본 연구실에서는 KNN계 압전 박막 소재를 상온 분말 분사 공정을 통하여 고밀도로 성막하고 비교적 우수한 강유전, 압전특성을 얻을 수 있음을 이미 보고한 바가 있다 [2,4]. 본 연구를 통해서도 더욱 우수한 특성의 무연계 압전 박막을 개발하기 위하

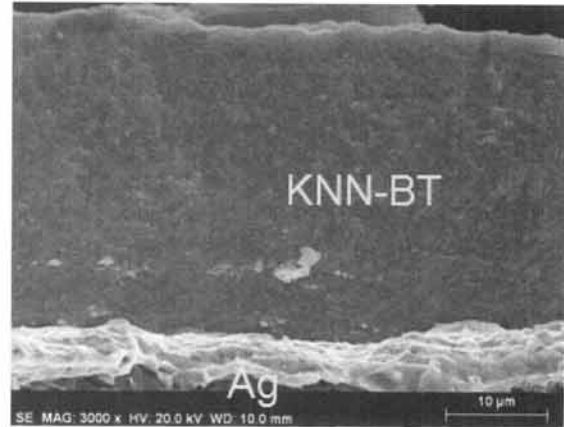


Fig. 4. Fractured cross-sectional micrographs of undoped KNN-BT film on  $Al_2O_3/Ag$  substrates [10].

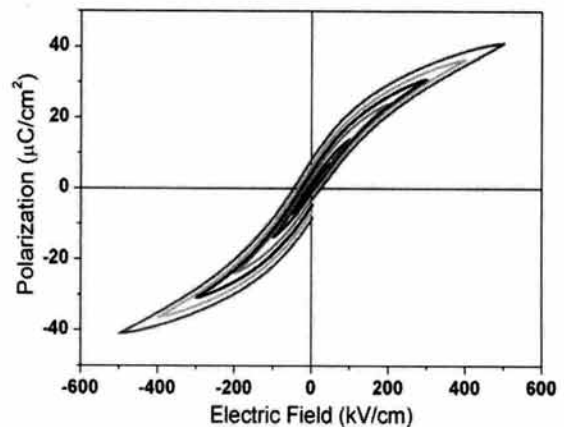


Fig. 5. P - E hysteresis loops of KNN-BT film [10].

여 다양한 조성의 무연계 압전 소재와 두께 제어를 통한 특성향상을 꾀하였다. 대표적인 결과로써 그림 4, 5에 도시한 KNN-BaTiO<sub>3</sub> (KNN-BT) 조성의 두께 약 30  $\mu m$ 의 후막 소재를 개발할 수 있었다. 두께가 일반적인 박막공정으로는 얻을 수 없는 약 30  $\mu m$ 의 박막이 성막되었음에도 매우 치밀한 미세구조를 보임을 그림 4를 통하여 확인할 수 있다 [10].

그림 5는 성막된 KNN-BT 박막의 강유전 특성을 나타낸다. 성막된 KNN-BT 박막은 미세결정립에 의해 비교적 낮은  $P_r$ 값과  $E_c$  값을 가지지만 대칭적인 강유전 P-E 거동을 보였으며, 특히 압전 상수  $d_{33}$ 는 약 100 pC/N에 해당하는 우수한 압전 특성을 얻을 수 있었다.

### 2.2 압전 박막/후막 소재의 두께 제어

상온 분말 분사 공정은 코팅 왕복 횟수조절을 통하여 박막의 두께를 쉽게 제어할 수 있다. 압전 PZT 필름을 두께 약 1~180  $\mu\text{m}$ 까지 제어할 수 있었으며, 미세구조를 그림 6에 도시하였다. 압전 박막의 두께가 증가할수록 계면에 발생하는 응력이 커지며, 이에 의한 박리나 균열이 발생할 수 있다. 본 연구에서는 발생하는 응력을 완화시켜 줄 수 있는 미세 기공형성제를 소량 도입하여 박막의 두께가 증가하더라도 박리가 일어나지 않는 방법을 적용하였다 [7,11].

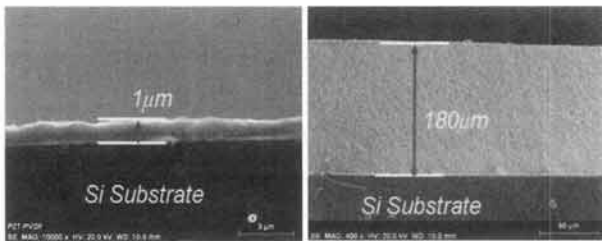


Fig. 6. Thickness control of PZT films (1 and 180  $\mu\text{m}$ ) [11].

압전 박막의 두께 변화에 따른 압전특성의 변화와 발생전압의 변화를 그림 7에 도시하였다. 압전 박막의 두께가 증가함에 따라 압전  $d_{33}$ ,  $g_{33}$  값은 크게 증가하며, 두께 100  $\mu\text{m}$  이상이 될 경우 특성값의 변화는 포화되는 경향을 보였다. 이는 박막의 두께가 증가함에 따라 계면 응력이 미치는 영역의 부피분율이 감소하기 때문으로 생각되며 일정 두께 이상이 되면 더 이상의 계면 응력에 의한 영향이 크지 않음을 의미한다. 또한 이러한 결과를 바탕으로 볼 때, 동일한 압전 조성의 박막이더라도, 두께 변화에 따라 압전 특성의 향상을 이룰 수 있다. 그림 7(b)에서 두께변화에 따른 압전 출력전압의 변화를 도시하였으며 박막의 두께가 증가함에 따라서 출력되는 전압이 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 고감도 압전 센서를 제작함에 있어서 박막의 두께를 증가시킴으로써, 센서의 감도를 증가시킬 수 있음을 의미한다.

### 2.3 Hybrid NTC 씨미스터 박막 소재

최근 부온도 계수 씨미스터 (NTC) 는 기존의 벌크형 소자에서 소형화를 위한 박막/후막형 소자로의 응

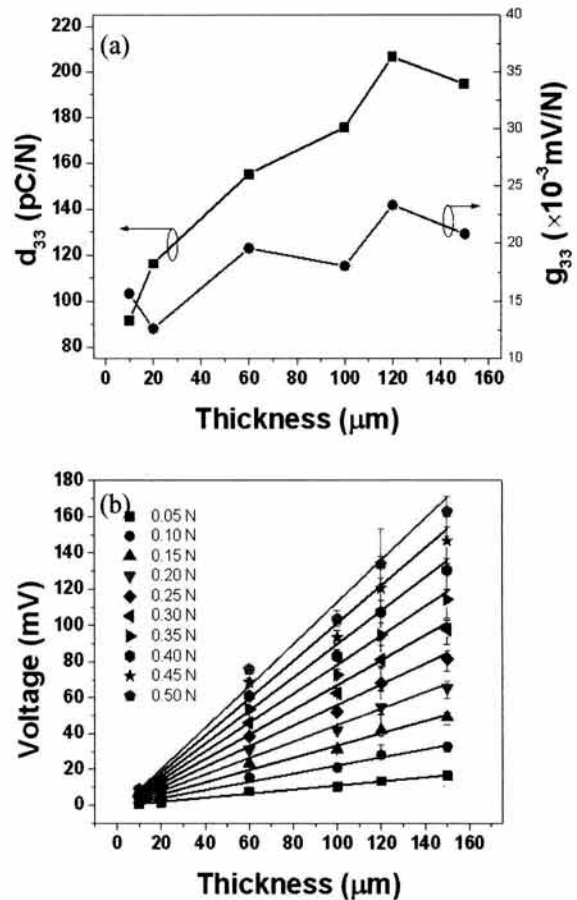


Fig. 7. (a) Piezoelectric properties and (b) generated voltage of PZT films as a function of film thickness [11].

용이 확대되고 있다. 상온 분말 분사 공정을 이용한 NTC 박막 소재는 나노결정립으로 이루어져 일반적인 세라믹 공정에 의한 벌크형 NTC 씨미스터 보다 동일한 조성에서 씨미스터 상수 B가 약 1,000 K 정도 높게 나타나는 것으로 보고된 바 있다 [30,31].

또한 조성의 변화를 용이하게 할 수 있기 때문에 소량의 Co, Fe가 도핑된  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (NMO) 씨미스터 박막의 경우에는 약 5,500 K 이상의 매우 높은 B 상수를 얻을 수 있다 [31]. 하지만 실제적인 소자로서 사용되기 위해서는 높은 B 상수도 중요하지만, 신호 처리 회로와의 연동을 위해 적절한 상온 저항을 가져야 한다. 상온 분말 분사 공정을 이용한 NTC 박막은 높은 B 상수를 가지기는 하지만 상온 비저항 역시 1  $\text{M}\Omega\text{cm}$  이상의 매우 높은 값을 가지는데 이는 두 특성이 NTC 결정격자 내에서의 polaron hopping의 활

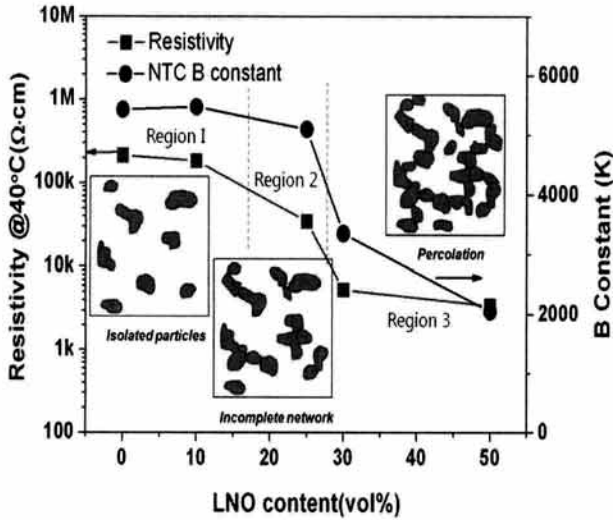


Fig. 8. NTC thermistor properties (B40/100 constant and  $\rho$  at 40 C) and schematics of microstructural evolution for the NMO-LNO nanocomposite thermistor thick films as a function of the LNO content [32].

성화 에너지와 관계되기 때문이다. 즉 이론적으로 단일상의 물질 내에서 두 값을 서로 상반되게 (높은 B 상수, 낮은 상온저항) 가지는 것은 이루어 질 수 없다. 따라서 본 연구에서는 높은 B 상수를 가지는 Co, Fe 도핑된 NMO ( $B > 5,500$  K)와 산화물 전도체인  $\text{LaNiO}_3$  (LNO)를 하이브리드 복합화하여 성막함으로써, 높은 B 상수는 유지하되 낮은 상온저항을 가지는 NTC 복합 박막 소재를 개발하였다 [32].

NMO+25 vol% LNO 박막의 STEM 미세구조와 동일한 영역에서의 EDS 분석 결과, NMO는 기존의 상온 분사 공정에 의한 박막과 같이 나노결정립으로 이루어져 있고, LNO 입자가 수십 nm의 크기로 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 LNO 입자는 서로 간의 결합이 완전히 이루어져 있지 않은 percolation threshold 이전 상태로 확인되었다.

그림 8은 LNO의 함량에 따른 복합 NTC 박막의 B 상수의 변화와 40°C에서의 비저항 변화를 보여준다. LNO의 함량이 25-30 vol%에서 불완전한 LNO입자의 네트워크에 의해 비저항은 크게 낮아지지만 B 상수는 5,000 K 이상을 유지함을 볼 수 있다. 즉 높은 B 상수를 유지하면서 낮은 전기 비저항을 가지기 위해서는 LNO 입자의 percolation이 생기지 않은 수준의 LNO 입자 함량을 가져야 하며 이는 약 25-30 vol%임을 의미한다.

## 2.4 산화물 전극 박막을 이용한 이중 다층 박막 소재 및 전기적, 열적 피로 거동

소자를 제작함에 있어서 공정의 단순화를 위해서는 하나의 장비에서 이중의 다층 박막을 제작할 수 있는 기술이 필요하다 [13]. 이를 위하여 본 연구에서는 금속 Ti 기판 상에  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 박막의 buffer층, 산화물 전극 소재인 LNO, 압전 박막인 PZT, 상부전극으로서 LNO 박막으로 이루어진 3중 4층의 이중다층 박막 구조를 그림 10과 같이 제작하였다. 그림 9에서 확인할 수 있는 바와 같이 STO, LNO, PZT, LNO 박막의 각각의 두께는 약 5, 2, 10, 1  $\mu\text{m}$ 로 성막하였다 [14].

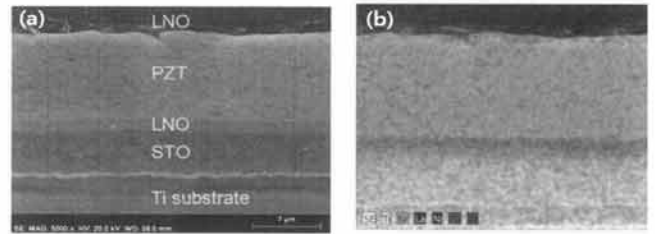


Fig. 9. (a) Cross sectional SEM micrographs and (b) EDS mapping of multilayer PZT thick film [14].

그림 10(a)에 도시된 바와 같이, 피로특성 평가전의 이중 다층 박막 구조는 전형적인 대칭 포화형 강유전 P-E 특성을 나타내었으며 이는 금속기판과의 반응을 STO 박막 층과 LNO 박막층이 효과적으로 억제하였음을 의미한다. 또한 LNO 박막층은  $5 \Omega/\square$  이하의 낮은 전기 저항으로 PZT 박막의 강유전 특성을 구현하는데 충분하였다 [21]. 이중 다층 박막 구조의 경우 각각의 계면이 건전하지 않거나, 내구성에 문제가 있을 경우 전기적인 피로거동이나 열충격에 의해 심각한 변화를 가져올 수 있으며 이는 실용적으로 사용함에 있어서 제약조건으로 작용하게 된다. 이를 검증하기 위하여 전기적인 피로거동과, 열 충격 거동에 대하여 평가하였고, 그 결과를 그림 11과 12에 각각 도시하였다. 전기적 피로거동의 경우  $E_c$ 에 해당하는 전압을 이중 다층 박막에 인가하여  $10^9$ 사이클까지의 강유전 이력곡선의 변화를 살펴보고, 이중 다층 박막 구조의 강유전 특성은 거의 변화가 발생하지 않음을 확인하였다. 이는 이중 다층 박막 구조의 건전성을 확인해 줌과 동시에 산화물 전극 소재를 사용할 시 우수한 전기적 피로 거동을 보임을 의미한다.

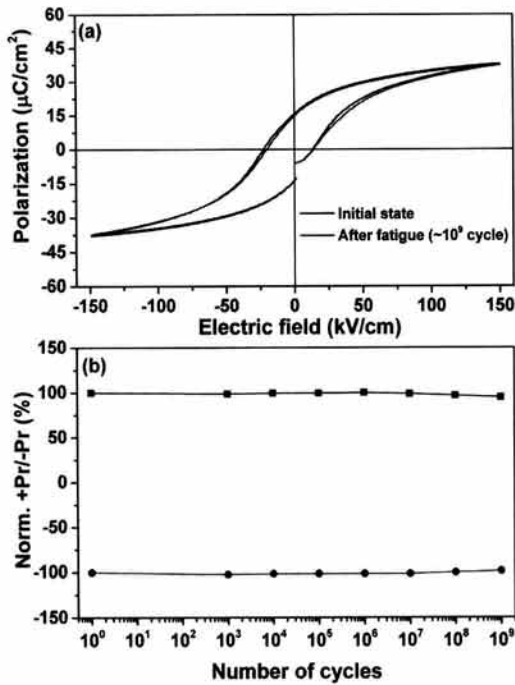


Fig. 10. (a) P-E hysteresis loops before and after fatigue, (b) normalized remnant polarizations as a function of fatigue cycles of multilayer PZT thick film under a field 20 kV/cm [14].

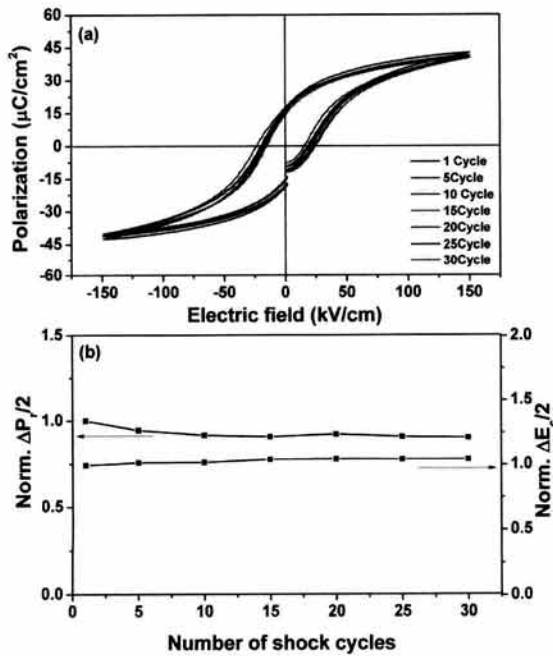


Fig. 11. (a) P-E hysteresis loops, (b) normalized remnant polarization and coercivity of multilayer PZT thick film vs. thermal shock cycles [14].

그림 11은 열 충격 사이클에 따른 강유전 특성의 변화를 보여주는 그래프로써,  $-30^\circ\text{C}$ 와  $+85^\circ\text{C}$ 의 온도 변화를 1분 이내에 샘플에 인가하여 매 사이클 마다의 강유전 이력곡선 변화를 살펴보았다. 앞의 전기적 피로거동과 유사하게 30 사이클까지 강유전 이력곡선의 변화는 크게 발생하지 않았으며, 최대 10% 이내의 Pr, Ec 변화로 실제적인 모바일, 전장 기기와 같이 극단적인 열 충격 신뢰성을 요구하는 소자에도 적용이 가능할 것으로 사료된다.

## 2.5 대면적 고속 성막



Fig. 12. Photograph of large area deposited PZT thin film on glass substrate. Film thickness is  $5.5 \mu\text{m}$ .

실용적인 소자의 대량생산을 위해서는 공정한 측면에서 균일한 두께의 박막을 고속으로 대면적 성막할 수 있는 기술이 필수적이다. 이를 위해서 본 연구에서는 상용 PZT 분말과 최적화 설계된 슬릿형 노즐 [33]을 사용하여 그림 12에 보인 바와 같이 대면적 성막 기술을 개발하였다.

PZT 분말과 400 mm 길이의 슬릿형 노즐을 이용하여 두께  $\sim 5.5 \mu\text{m}$ 의 압전 박막을 그림 13과 같이 성막할 수 있었으며, 성막에 소요된 시간은 4분이었다. 즉 성막속도는 약  $1.375 \mu\text{m}/\text{min}$ 으로 기존의 박막 공정 대비 10배 이상의 높은 성막속도로 두께  $5 \mu\text{m}$  이상의 대면적 압전 박막 소재를 균일하게 성막할 수 있었다.

**2.6 박막 소재의 패터닝 기술**

압전 박막 소재, NTC 박막 소재 등을 MEMS 센서나 액츄에이터 등의 미세 소자에 적용하기 위해서는 박막의 패터닝 기술이 필요한데, 압전 박막에 기존의 습식, 건식 에칭방법을 적용하는 데는 시간적인 문제와 정밀도의 면에서 제한이 있다. 특히, 마이크로 단위의 선폭을 가지는 효과적인 미세 패터닝 기술은 압전 센서/하베스터, 마이크로 모터, NTC 센서 및 MEMS 디바이스 제작 등에 활용 가능한 핵심기술이다.

패터닝은 Si (100) wafer 상에 PR (photoresist) 막을 스핀 코팅하고 메탈 마스크를 사용하여 lithography 후 lift-off하여 형성하였다. 사용한 PR 코팅제의 종류는, THB-151 N, SU-8, AZ-9260 등의 상용 코팅제를 사용하였으며, PR막의 양각/음각 형성, 두께 및 post-bake 등의 공정변수를 사용하여 상온 진공 분사공정을 이용한 세라믹 후막의 성막 조건을 비교분석하였다. 패터닝 결과 THB-151 N의 PR 코팅층이 가장 안정적으로 PZT 압전 박막을 패터닝할 수 있었으며, 대표적인 PZT 압전 박막의 패터닝된 결과를 그림 13에 도시하였다.

두께 약 5  $\mu\text{m}$ 의 PZT 압전 박막을 선폭 20  $\mu\text{m}$ 이 되도록 패터닝할 수 있었으며, 이는 PR의 조건개선을 통하여 더욱 최적화할 수 있을 것으로 기대된다.

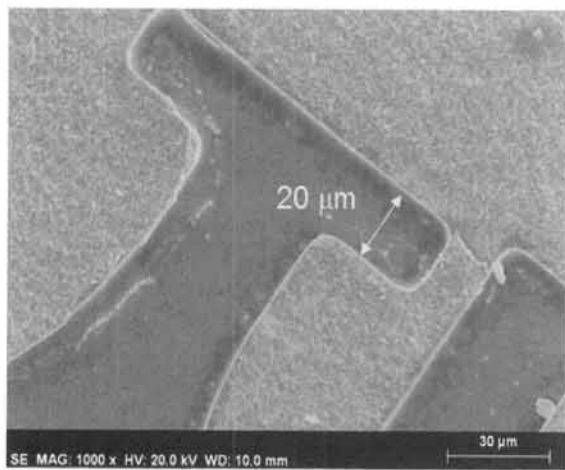


Fig. 13. PZT pattern with photoresist coating on Si wafer by aerosol deposition.

**2.7 고감도 압전 소재개발의 이론적 해석**

압전 소재를 센서로 사용하거나 액츄에이터로 사용하

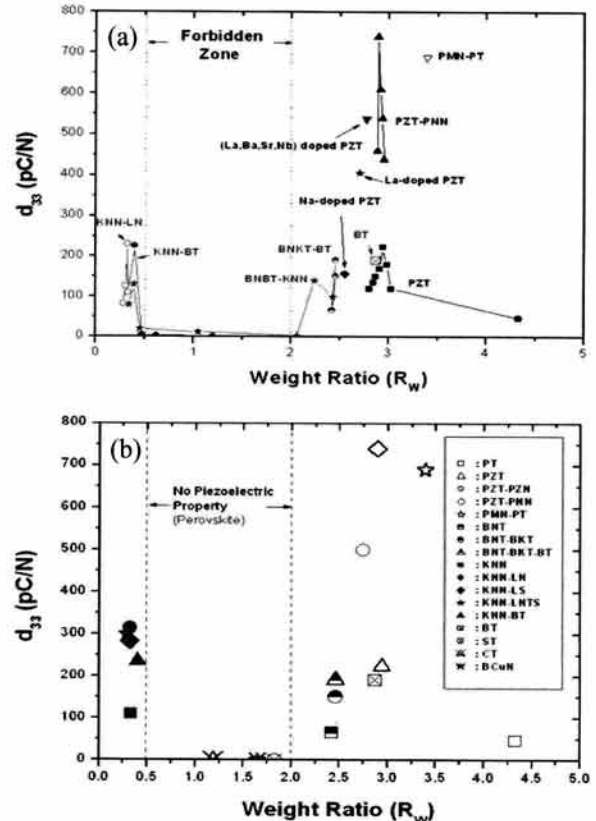


Fig. 14. Variation of  $d_{33}$  as a function of RW or  $1/RW$  in perovskite piezoelectric ceramics [34].

기 위해서는 소재의 압전 특성중 각각  $g_{ij}$ ,  $d_{ij}$ 의 특성이 중요하다. 지금까지의 대부분의 연구들은 압전소재에 대해서 특성의 원소 및 조성을 실험적으로 제작, 평가함으로써, 소재 특성의 개선을 추구하였다. 본 연구 그룹에서는 이론적으로 어떠한 원소가 결정구조 내에 위치할 때 우수한 압전 특성이 구현될 수 있는가에 대한 이론적인 해석을 수행하였고, 주요한 결과들을 본 절에서 설명하고자 한다.

그림 14에 perovskite 구조를 보이는 압전 소재들의 원소 무게 비 ( $R_w$ )의 변화에 따른 압전 상수의 변화를 나타내었다. 그림 15에서의  $R_w$  ( $R_w = W_A/W_B$ ,  $W_A$ : A site 원소의 무게,  $W_B$ : B site 원소의 무게)는  $ABO_3$  perovskite 구조에서 A site와 B site 원소들의 무게 비를 뜻한다. 그림 15에서 알 수 있듯이, 각 원소의 무게 비 ( $R_w$ : A site 원소가 무거운 경우,  $1/R_w$ : B site 원소가 무거운 경우)가 “2” 이하인 경우에는 압전 특성을 기대하기 어렵다. 이와 같은 이유로, 압전 상수를 기대하기 힘든 영역인 원소 무게 비가 “2”

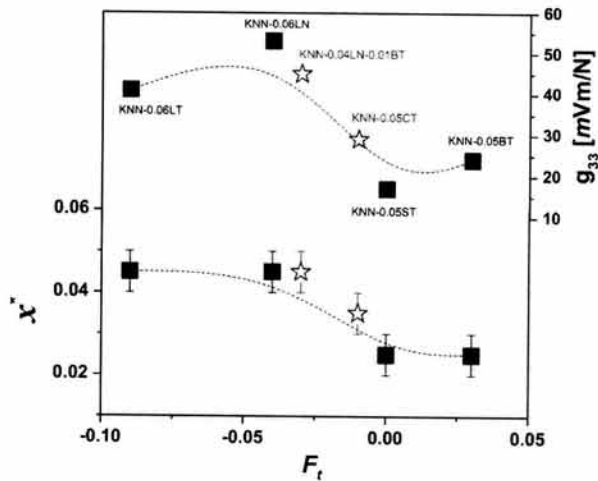


Fig. 15. Variation of  $x^*$  and  $g_{33}$  as a function of  $F_t$  in KNN based ceramics [35].

이하인 조성 영역을 “forbidden zone”으로 명명하였다. 이와 같은 forbidden zone의 존재는 압전 재료의 조성 디자인에서 원소 무게비가 “2” 이상이 되도록 구성 원소를 선택할 필요성이 있음을 보여준다 [34].

Forbidden zone 회피 원칙은 실제적으로 압전 재료로 널리 알려진 PZT를 비롯하여 KNN,  $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$  (BNT) 등의 perovskite 구조의 압전 재료에서 모두 적용된다. 특히, 그림 15(b)에 나타난 바와 같이, BNT 계열의 재료에 KNN을 고용할 경우, 무게 비율이 forbidden zone으로 이동하여 압전 특성이 현저히 감소함을 확인할 수 있다.

압전 소재가 센서로 사용하기 위해서는  $g_{ij}$  값이 중요한데, 대표적인 무연계 압전 소재인 KNN 계열 압전 재료에서는 BT,  $\text{CaTiO}_3$  (CT),  $\text{LiNbO}_3$  (LN),  $\text{LiTaO}_3$  (LT) 등의 다양한 재료를 고용하여 압전 특성을 향상시키고 있다. 이는 KNN의 orthorhombic 상을 상온에서 orthorhombic 상과 tetragonal 상이 공존하도록 바꾸기 위함이다. 그런데 각 재료에 따라서 상이 공존하도록 하는 고용 비율( $x^*$ )도 다르며, 각각의 압전/유전 및 전기 특성의 변화도 상이하게 나타난다. 압전 전압 상수( $g_{33}$ )의 경우,  $x^*$ 가 높은 재료에서 발견되고 있다. 따라서 고용 재료의 종류와  $x^*$  및  $g_{33}$ 와의 상관관계를 파악하기 위하여, tolerance factor( $t$ )와 전기 음성도 차이 ( $\Delta X$ )가 고려하여 phase transition factor ( $F_t$ )를 세웠다.

$$t = \frac{\sqrt{2}(r_A+r_O)}{2(r_B+r_O)} \quad (1)$$

$$\Delta X = \frac{X_{A-O}+X_{B-O}}{2} \quad (2)$$

$$F_t = \frac{\Delta(t+\Delta X)}{\Delta x} \quad (3)$$

위의 식에서  $x$ 는 고용 재료의 고용 비율이다. 그림 15에 나타난 바와 같이  $F_t$ 가  $-0.01$  이하의 값을 보이는 재료에서 높은  $x^*$  및 압전 전압 상수를 보이며, 이러한 원리는 무연계 압전 소재에서 실제적인 실험과정을 거치지 않고서도 압전 특성을 예측할 수 있는 좋은 지표가 될 수 있다 [35].

#### 4. 결론

지난 4년 간 지식경제부의 소재 원천 개발사업을 통하여 본 연구실에서는 상온 진공 분말 분사 공정을 통하여 압전, NTC 써미스터, 산화물 박막 소재들에 관한 연구뿐만 아니라 대면적 고속 성막기술, 박막의 두께 조절 기술, 박막 소재의 패터닝 기술, 이중 다층 박막 소재 공정 기술에 대하여 연구를 수행하였다. 아울러 압전 소재의 조성 설계 시 원소의 종류에 따른 압전 특성의 예측 기법을 개발하였으며 이러한 개발 기술을 이용하면 최근 급속히 발전하고 있는 유비쿼터스 센서 네트워크의 수요에 만족시킬 수 있는 고감도의 복합 물리량 감지 센서의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 지원 받았으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] J. Ryu, D. S. Park, J. J. Choi, W. H. Yoon, B. D. Hahn, and B. K. Lee, *Ceramist*, 12, 78 (2008).
- [2] J. Ryu, J. J. Choi, B. D. Hahn, D. S. Park, W. H. Yoon, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 152901 (2007).
- [3] B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, W. H. Yoon,

- J. Ryu, and D. Y. Kim, *J. Mat. Res.*, 23, 226 (2008).
- [4] J. Ryu, J. J. Choi, B. D. Hahn, D. S. Park, and W. H. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 12905 (2008).
- [5] J. Ryu, S. Priya, C. S. Park, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *J. Appl. Phys.*, 106, 024108 (2009).
- [6] J. J. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, and D. S. Park, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 6, 687 (2009).
- [7] J. J. Choi, B. D. Hahn, J. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, and D. S. Park, *Sensor. Actuat., A153*, 89 (2009).
- [8] S. Priya, J. Ryu, C. S. Park, J. Oliver, J. J. Choi, and D. S. Park, *Sensors*, 9, 6362 (2009).
- [9] J. Ryu, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, J. H. Choi, and D. S. Park, *Mater. Sci. Eng., B* 170, 67 (2010).
- [10] G. Han, S. Priya, J. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, and D. S. Park, *Mater. Lett.*, 65, 278 (2011).
- [11] G. Han, J. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, and D. S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 1509 (2011).
- [12] G. Han, J. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, J. W. Kim, D. S. Park, C. W. Ahn, S. Priya, and D. Y. Jeong, *J. Appl. Phys.*, 110, 124101 (2011).
- [13] G. Han, J. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, and D. S. Park, *Ceram. Int.*, 38S, S241 (2012).
- [14] R. C. Kambale, G. Han, W. H. Yoon, J. W. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, D. S. Park, C. W. Ahn, and J. Ryu, *Ferroelectrics*, Under-review.
- [15] J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, D. S. Park, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3399 (2008).
- [16] J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, D. Y. Jeong, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 524 (2009).
- [17] J. J. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and J. H. Choi, *J. Alloys Comp.*, 492, 488 (2010).
- [18] J. J. Choi, S. H. Oh, H. S. Noh, H. R. Kim, J. W. Son, D. S. Park, J. H. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, and H. W. Lee, *J. Alloys Comp.*, 509, 2627 (2011).
- [19] J. J. Choi, K. S. Cho, J. H. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, J. W. Kim, C. W. Ahn, W. H. Yoon, J. Yun, and D. S. Park, *Mater. Lett.*, 90, 44 (2012).
- [20] J. J. Choi, K. S. Cho, J. H. Choi, J. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, J. W. Kim, C. W. Ahn, D. S. Park, and J. Yun, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 6830 (2012).
- [21] J. J. Choi, J. H. Ryu, B. D. Hahn, W. H. Yoon, and D. S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2756 (2008).
- [22] B. K. Lee, D. S. Park, W. H. Yoon, J. Ryu, B. D. Hahn, and J. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 46, 441 (2009).
- [23] H. S. Ryu, J. Ryu, D. S. Park, and S. H. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, 158, 23 (2011).
- [24] J. Ryu, D. S. Park, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, K. Y. Kim, and H. S. Yun, *Appl. Catal. B: Environmental*, 83, 1 (2008).
- [25] K. Y. Kim, J. Ryu, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 45, 839 (2008).
- [26] J. Ryu, K. Y. Kim, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *Catal. Comm.*, 10, 596 (2009).
- [27] B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, and H. E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 793 (2009).
- [28] B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, K. H. Kim, C. Park, and H. E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 683 (2009).
- [29] B. D. Hahn, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and J. H. Choi, *Acta Biomater.*, 5, 3205 (2009).
- [30] J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 3084 (2009).
- [31] J. Ryu, G. Han, J. P. Lee, Y. S. Lim, D. S. Park, and D. Y. Jeong, *J. Nanosci. Nanotech.*, In-print.
- [32] J. E. Kang, J. Ryu, G. Han, J. J. Choi, W. H. Yoon, B. D. Hahn, J. W. Kim, C. W. Ahn, J. H. Choi, D. S. Park, *J. Alloys Comp.*, 534, 70 (2012).
- [33] J. J. Park, M. W. Lee, S. S. Yoon, H. Y. Kim, S. C. James, S. D. Heister, S. Chandra, W. H. Yoon, D. S. Park, and J. Ryu, *J. Therm. Spray Tech.*, 20, 514 (2011).
- [34] C. W. Ahn, D. Maurya, C. S. Park, S. Nahm, and S. Priya, *J. Appl. Phys.*, 105, 114108 (2009).
- [35] C. W. Ahn, G. Han, J. Ryu, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, J. W. Kim, J. H. Choi, and D. S. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, In-print.