



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월23일

(11) 등록번호 10-1486127

(24) 등록일자 2015년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/16 (2006.01) H01L 41/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7024730

(22) 출원일자(국제) 2011년02월28일

심사청구일자 2012년09월21일

(85) 번역출제출일자 2012년09월21일

(65) 공개번호 10-2012-0137375

(43) 공개일자 2012년12월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/055153

(87) 국제공개번호 WO 2011/108732

국제공개일자 2011년09월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-045907 2010년03월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006269391 A

JP2005039166 A

US20090108706 A1

전체 청구항 수 : 총 20 항

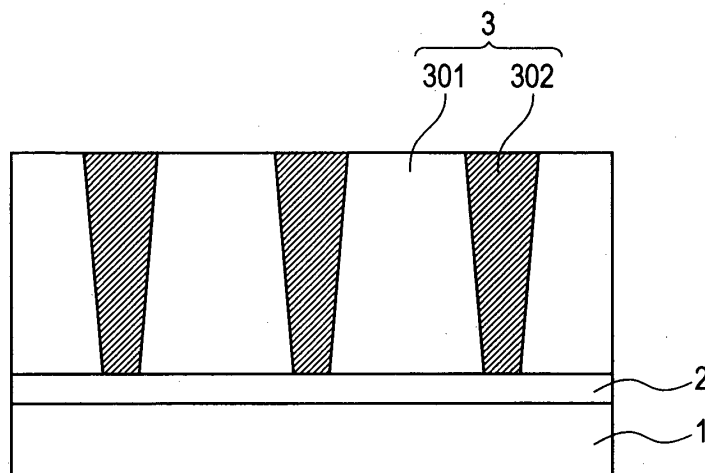
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 압전 박막, 압전 소자, 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에서는, 능면체정 구조와 정방정 구조가 혼합된 우수한 압전성을 갖는 압전 박막, 및 상기 압전 박막을 사용하는 압전 소자가 제공된다. 압전 박막은, 적어도 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정체이고, 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터와 c-축 격자 파라미터간의 비율이 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$ 를 만족하는 페로브스카이트형 금속 산화물을 포함한다. 압전 소자는 기판 상에, 상기 언급된 압전 박막; 및 압전 박막과 접촉되어 제공된 한 쌍의 전극을 포함한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

하야시 준페이

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

시마다 미키오

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

시마카와 유이치

일본 6100011 교토후 우지시 고카쵸 교토 다이가쿠
가가쿠 켄큐쵸 내

아즈마 마사키

일본 6100011 교토후 우지시 고카쵸 교토 다이가쿠
가가쿠 켄큐쵸 내

나카무라 요시타카

일본 6100011 교토후 우지시 고카쵸 교토 다이가쿠
가가쿠 켄큐쵸 내

가와이 마사노리

일본 6100011 교토후 우지시 고카쵸 교토 다이가쿠
가가쿠 켄큐쵸 내

특허청구의 범위

청구항 1

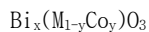
페로브스카이트형 금속 산화물을 포함하는 압전 재료이며,

상기 페로브스카이트형 금속 산화물은 실온에서 적어도 능면체정 구조(rhombohedral structure) 및 정방정 구조(tetragonal structure)를 갖는 혼합 결정계를 가지며,

정방정 구조의 a-축 격자 파라미터와 c-축 격자 파라미터간의 비율이 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$ 을 만족하고,

상기 페로브스카이트형 금속 산화물은 하기 식 1로 표현되는 금속 산화물을 함유하는, 압전 재료.

[식 1]



(상기 식 1에서, M은 Fe를 나타내고, x 및 y는 $0.95 \leq x \leq 1.25$ 및 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 를 만족시킴)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 압전 재료의 정방정 구조는 막면 방향에 대해서 (001) 배향되고,

상기 압전 재료의 능면체정 구조는 막면 방향에 대해서 (100) 배향되는, 압전 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 압전 재료의 정방정 구조 및 능면체정 구조 중 적어도 한 부분이 원주상 구조를 형성하는, 압전 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 압전 재료는 50nm 이상 내지 10 μm 이하의 두께를 갖는, 압전 재료.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 압전 재료의 표면의 제곱 평균 제곱근 조도 Rq 및 상기 식 1의 y는 하기 식 2의 관계를 만족시키는, 압전 재료.

[식 2]

$$0 < Rq \leq 25y + 2$$

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 압전 재료는 기관 상에 제공되고,

상기 기관은 (100) 배향된 단결정 기관을 포함하고,

상기 단결정 기관의 단위 격자의 면내 격자 파라미터는 기관 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인, 압전 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

단위 격자의 면내 격자 파라미터가 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하로 (100) 배향된 단결정 기판에 대해서, 해당 압전 재료를 구성하는 금속 성분을 포함하는 유기금속 화합물을 포함하는 전구체 용액을 도포해서 건조시킨 후에, 반응로 내에서 과량의 산소 분위기 하에 430℃ 이하의 온도로 가열해서 결정화한 페로브스카이트형 금속 산화물이 형성되는, 압전 재료.

청구항 8

기판 상에,

제1항에 기재된 압전 재료; 및

상기 압전 재료와 접촉되어 제공된 한 쌍의 전극을 포함하는, 압전 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기판은 (100) 배향된 단결정 기판을 포함하고,

상기 단결정 기판의 단위 격자의 면내 격자 파라미터는 상기 단결정 기판의 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인, 압전 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기판은 적어도 LaAlO_3 단결정을 포함하는, 압전 소자.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 한 쌍의 전극 중 하나 이상은, M1RuO_3 (여기서, M1은 Sr, Ba, 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 나타냄) 및 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{M2}_z\text{CoO}_3$ (여기서, M2는 La, Pr, Sm, 및 Nd로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 나타내고, z 는 $0 \leq z < 1$ 을 만족함) 중 하나로 표현되는 페로브스카이트형 금속 산화물을 포함하는, 압전 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 한 쌍의 전극 중 하나는, 상기 압전 재료 및 상기 기판 양자와 접촉되어 제공되고, $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (여기서, z 는 $0 \leq z < 1$ 을 만족함)으로 표현되는 페로브스카이트형 금속 산화물을 포함하는, 압전 소자.

청구항 13

기판 상에, 제1항에 따른 압전 재료를 제조하기 위한 압전 재료의 제조 방법이며,

선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판을 포함하는 기판으로서, 상기 기판 표면에서 상기 단결정의 단위 격자의 면내 격자 파라미터가 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인, 기판 상에 상기 압전 재료를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 압전 재료를 형성하는 단계는, 상기 압전 재료를 구성하는 금속 성분을 포함하는 유기금속 화합물을 포함 한 전구체 용액을 도포한 후 건조시킨 후에, 과량의 산소 분위기 하에 430℃ 이하에서 가열함으로써 결정화된 금속 산화물을 얻는 단계를 포함하는, 압전 재료의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 압전 재료의 형성은 화학 용액 퇴적법에 기초하는, 압전 재료의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 화학 용액 퇴적법은 다층 코팅에 의해 행해지고, 층 당 코팅 두께는 8nm 이상 내지 30nm 이하인, 압전 재료의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 과량의 산소 분위기는 오존 성분을 함유하는, 압전 재료의 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 제1 전극은 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (여기서, z 는 $0 \leq z < 1$ 을 만족함)을 포함하고, 펄스화 레이저 퇴적법에 의해 형성되는, 압전 재료의 제조 방법.

청구항 18

제8항에 기재된 압전 소자를 포함하는, 액체 토출 헤드.

청구항 19

제8항에 기재된 압전 소자를 포함하는, 초음파 모터.

청구항 20

제18항에 기재된 액체 토출 헤드를 탑재한 프린터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 압전 박막, 압전 소자, 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 및 초음파 모터에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 결정 구조의 조절에 의해 압전성이 향상된 비연계(lead-free) 압전 박막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 압전 소자는 전형적으로 하부 전극 및 상부 전극을 포함하는 벌크형 또는 필름형 압전 재료로 형성된다.

[0003] 압전 재료로서는, ABO_3 형 세라믹, 예컨대 티탄산지르코늄산납(이하에서는, "PZT"로서 지칭됨)이 일반적으로 사용된다.

[0004] 그러나, PZT는 페로브스카이트 골격의 A-위치에서 납을 함유한다. 따라서, 납 성분의 환경적 영향이 문제가 되는 것으로 여겨진다. 이러한 문제에 대응하기 위해, 비연계 페로브스카이트형 금속 산화물을 사용하는 압전 재료가 제안되었다.

[0005] 전형적인 비연계 압전 재료는 페로브스카이트형 금속 산화물인 BiFeO_3 (이하에서는, "BFO"로서 지칭됨)이다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1에는, A-위치에 탄소를 함유하는 BFO계 재료가 개시되어 있다. BFO는 우수한 강유전체이고, 이는 저온에서 측정된 BFO의 잔류 분극량이 높다고 보고되었다. 그러나, BFO로부터는 충분한 압전 변형(strain)이 얻어질 수 없다는 문제가 남아있다.

[0007] BFO를 사용한 메모리 소자의 강유전체 특성을 향상시키는 시도를 목적으로 하여, 특허문헌 2에는 BFO의 B-위치에 Co를 1% 내지 10%의 비율로 치환하는 접근법이 개시되어 있다. 그러나, 종래의 BFO 박막의 제조 방법에서는, Co를 치환함에 따라 페로브스카이트 구조 이외의 불순물 상(phase)이 증가하고, 이는 낮은 압전성의 문제를 일으킨다.

[0008] 비특허문헌 1에는, 에피택시(상기 문헌에서는 "에피택셜 성장 기술의 조합(combination of epitaxial growth

techniques)"으로서 기재됨)에 의해 유사-조성 상(pseudo-morphotropic phase) 경계를 도입한 BFO 박막이 개시되어 있다. 상기 문헌에서 사용된 유사-조성 상 경계는, 유사-능면체정 상(상기 문헌에서는 "능면체정-유사 상(rhombohedral-like phase)"으로서 기재됨)과 유사-정방정 상(상기 문헌에서는 "정방정-유사 상(tetragonal-like phase)"으로서 기재됨) 사이의 가역적 변환에 대한 메카니즘이다. 그러나, 유사-능면체정 상의 단위 격자와 유사-정방정 상 사이의 작은 부피 차이가 존재하여, 그 결과 지금까지는 충분한 압전 변형이 얻어지지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2007-287739호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2005-011931호 공보

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 문헌 ["Science", 2009, vol. 326, pp. 977 to 980]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은, 상기 언급된 문제에 대처하기 위해 이루어진 것이며, 능면체정 구조 및 정방정 구조가 혼합된 우수한 압전성을 갖는 압전 박막을 제공한다.
[0012] 또한, 본 발명은, 압전 박막을 사용한 압전 소자, 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 및 초음파 모터를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 언급된 문제를 해결하기 위해, 압전 박막은, 적어도 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계이며, 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터와 c-축 격자 파라미터간의 비율이 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$ 를 만족하는 페로브스카이트형 금속 산화물을 포함한다.
[0014] 상기 언급된 문제를 해결하기 위해, 압전 소자는 기판 상에, 상기 언급된 압전 박막; 및 압전 박막과 접촉되어 제공된 한 쌍의 전극을 포함한다.
[0015] 상기 언급된 문제를 해결하기 위해, 기판 상에, 압전 박막 및 압전 박막과 접촉되어 제공된 한 쌍의 전극을 포함하는 압전 소자의 제조 방법은, (100) 면에 선택적 배향된 단결정 기판이고, 단결정 기판의 단위 격자의 면내 격자 파라미터가 단결정 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 기판 상에 제1 전극을 형성하는 것; 제1 전극 상에 압전 박막을 형성하는 것; 및 압전 박막 상에 제2 전극을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 압전 박막의 형성은, 유기금속 화합물의 전구체 용액을 단결정 기판에 도포한 후, 건조시키고, 단결정 기판을 과량의 산소 분위기 하에 430℃ 이하에서 가열함으로써 결정화된 금속 산화물로 형성된 박막을 얻는 것을 포함한다.
[0016] 상기 언급된 문제를 해결하기 위한 액체 토출 헤드는 상기 언급된 압전 소자를 포함한다.
[0017] 상기 언급된 문제를 해결하기 위한 초음파 모터는 상기 언급된 압전 소자를 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따라, 우수한 압전성을 갖는 압전 박막이 제공될 수 있다.
[0019] 또한, 본 발명은, 상기 언급된 압전 박막을 포함하는 압전 소자, 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 및 초음파 모터를 제공할 수 있다.
[0020] 본 발명의 추가의 특징은, 첨부된 도면을 참조로 하여 하기 예시적 실시형태의 설명으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 압전 소자의 예시적 실시형태를 나타내는 수직 단면 개략도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 액체 토출 헤드의 구조에 대한 일 실시형태를 나타내는 개략도이다.
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따른 초음파 모터의 구조에 대한 일 실시형태를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 투과형 전자 현미경 하에 관찰된 본 발명의 실시예 1에 따른 압전 박막의 화상을 나타내는 수직 단면 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 5에 따른 압전 박막 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막에 대한 자화와 인가된 자력 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 압전 소자의 또 다른 예시적 실시형태를 나타내는 수직 단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이제, 본 발명의 실시형태를 하기에서 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명은 우수한 압전 특성을 갖는 신규한 압전 박막을 제공한다. 본 발명에 따른 압전 박막은, 유전체의 특성을 이용하여, 커패시터 재료, 메모리 재료 및 센서 재료를 비롯한 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 압전 박막은, 적어도 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계이며, 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터와 c-축 격자 파라미터간의 비율이 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$ 을 만족하는 페로브스카이트형 금속 산화물로 제조된 압전 박막이다.
- [0025] 본원에서 사용된 "페로브스카이트형 금속 산화물"은, 문헌 [Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry, 5th Edition(Iwanami Shoten, Publishers, Feb 20, 1998)]에 기재된 바와 같은 페로브스카이트형 구조를 갖는 금속 산화물을 지칭한다. 페로브스카이트형 구조를 갖는 금속 산화물은 일반적으로 화학식 ABO_3 으로 표현된다. 페로브스카이트형 산화물에서 원소 A 및 B는 각각 이온 형태로 작용하며, 각각 A-위치 및 B-위치라고 불리는 결정 단위 격자의 특정 위치를 차지한다. 예를 들어, 입방정계의 단위 격자에서, 원소 A는 입방체의 정점에 위치하고, 원소 B는 입방체의 체심에 위치한다. 원소 O는 산소 음이온으로서 작용하며 면심 위치를 차지한다.
- [0026] 단위 격자의 변을 따라 3개의 축은 a-축, b-축 및 c-축으로 불린다. 입방정, 정방정 또는 사방정 단위 격자에서, 3개의 축은 서로에 대해 직교한다. 통상적으로, c-축이 최고 대칭성을 갖는 축, 예컨대 정사각 기둥의 긴 변이다. 각각의 축의 길이는 축 격자 파라미터라 불린다. 본원에서 a-축 격자 파라미터 및 b-축 격자 파라미터는 실질적으로 동일한 것으로 여겨진다.
- [0027] 본원에서, 능면체정 구조 및 정방정 구조와 같은 결정계의 유형은 하기와 같이 정의된다. 하기에서 기호 "=" 및 " \neq "는 각각 실질적으로 동등한 관계 및 동등하지 않은 관계를 나타낸다. β 각은 결정 격자의 a-축 및 b-축에 의해 형성된 각도를 나타낸다.
- [0028] 능면체정: a-축 격자 파라미터 = c-축 격자 파라미터, 및 β 각 $\neq 90^\circ$
- [0029] 정방정: a-축 격자 파라미터 \neq c-축 격자 파라미터, 및 β 각 = 90°
- [0030] 본 발명에 따른 압전 박막의 결정계는 적어도 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계이다. 혼합 결정계에서는, 외부 전기장에 의해 보다 큰 압전 효과가 생성된다. 이는 정방정 구조의 (001) 축 방향의 분극 모멘트로부터 능면체정 구조의 (111) 축 방향의 분극 모멘트로의 스위칭에 기인하는 것이다.
- [0031] 이러한 스위칭 현상은 본 발명에서와 같은 혼합 결정계 이외에 다른 결정계에서도 일어날 수 있다. 그러나, 스위칭의 에너지 장벽은 매우 높아 스위칭은 드물게 일어나며 압전성에 대한 기여도가 낮다.
- [0032] 결정 박막에 대해 통상적으로 사용되는 X-선 회절 측정(예를 들어, $2\theta/\theta$ 방법 또는 역격자 맵핑(mapping))에서 회절 피크의 검출 각도를 기준으로 하여, 압전 박막의 결정계가 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계라는 것이 용이하게 확인될 수 있다는 점에 유의한다. 즉, 압전 박막의 결정계가 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계인 경우, 검출 각도의 회절 피크는 정방정 구조에 기인하는 회절 피크 및 능면체정 구조에 기인하는 회절 피크로 분류된다. 정방정 구조에 기인하는 회절 피크와 능면체정 구조에 기인하는 회절 피크 사이의 적분 강도 비율이 0.01 이상 내지 100 이하인 경우에 혼합 결정계로서 용이하게 결정될 수 있다. 동일 평

면 내에서의 적분 강도 비율은 구조들간의 체적비에 근사한다는 점에 유의한다.

- [0033] 한편, 본 발명에서와 같이 정적인 상태에서 2개의 결정계가 동시 존재하는 것은, 상호 에너지 상태가 서로 가깝다는 것을 시사한다. 즉, 스위칭의 에너지 장벽이 매우 낮아서 스위칭이 빈번히 일어나며, 그 결과로 압전성이 향상된다.
- [0034] 본 발명에 따른 압전 박막에서, 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터와 c-축 격자 파라미터의 비율은 $1.15 \leq c/a \leq 1.30$, 보다 바람직하게는 $1.16 \leq c/a \leq 1.26$ 을 만족한다. c/a 값은 1.15보다 크고, 이는 정사각 기둥으로서의 종횡비가 충분히 크다는 것을 의미한다. 능면체정 구조의 c/a 값이 1인 경우, 두 구조간의 스위칭이 일어날 때 이들간의 큰 형상차가 발생한다. 상술한 큰 형상차 및 빈번한 스위칭의 상승 효과를 이용하여, 본 발명에 따른 압전 박막은 높은 압전성을 갖는다.
- [0035] 상기 언급된 이유로 인해, 종횡비 c/a 가 높은 것이 바람직하다. 그러나, c/a 가 1.30을 초과하는 경우, 페로브스카이트형 구조를 유지하기가 어려워질 수 있고, 형상차가 커져 구조들간의 스위칭의 빈도가 감소할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 언급된 페로브스카이트형 금속 산화물이 하기 식 1로 표현되는 금속 산화물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0037] [식 1]
- [0038] $\text{Bi}_x(\text{M}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$
- [0039] 상기 식에서, M은 Fe 및 Al로부터 선택된 1종 이상의 금속을 나타내고, x 및 y는 $0.95 \leq x \leq 1.25$ 및 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 를 만족시킨다.
- [0040] 식 1에서, 비스무트(Bi)는 A-위치에 주로 위치하는 금속 원소이고, 철(Fe), 알루미늄(Al), 및 코발트(Co)는 각각 B-위치에 주로 위치하는 원소이다.
- [0041] 위치 A는 3가 금속 원소인 Bi에 의해 형성되고, 이로써 A-위치 원소 및 O 원소를 포함하는 페로브스카이트 구조가 전기적으로 보다 안정할 수 있게 된다.
- [0042] 또한, A-위치가 단지 Bi에 의해 점유된 경우, A-위치 원소 및 원소 O에 의해 구성된 페로브스카이트 골격의 대칭성이 증가하여 외부 자극에 대한 압전 재료에서의 안정성이 향상된다. 또한, Bi 특유의 강한 결합은 압전 재료의 퀴리(Curie) 온도 증가 및 내부 분극의 변동폭 증가 효과를 제공한다.
- [0043] 식 1에서, Bi의 조성을 나타내는 x는 $0.95 \leq x \leq 1.25$, 바람직하게는 $0.98 \leq x \leq 1.15$ 를 만족시킨다. x가 0.95 미만인 경우, Bi의 부족으로 인한 결함 위치에 의해 절연성이 악영향을 받는다. 반면, x가 1.25 초과인 경우, 과량의 산화비스무트가 결정 경계에서 침전되고, 이는 고전압 인가 하에 전류 누출의 원인이 된다.
- [0044] 식 1로 표현되는 금속 산화물은 Bi_xMO_3 및 Bi_xCoO_3 의 고용체로서 해석될 수 있다. M이 Fe인 경우, Bi_xFeO_3 자체가 안정한 능면체정 구조이다. M이 Al인 경우, Bi_xAlO_3 의 단체(simple substance)는 상압에서 합성하기 어렵지만 고압 상에서는 안정한 능면체정 구조이다. Bi_xCoO_3 의 단체는 상압에서 합성하기 어렵지만 고압 상에서는 높은 종횡비를 갖는 안정한 정방정 구조이다. 즉, 식 1은 능면체정-구조화 재료 및 정방정-구조화 재료의 고용체이며, 상기 언급된 분극 모멘트의 스위칭 메커니즘을 이용하여 큰 압전성을 갖는 조성이다.
- [0045] 식 1에서, M 및 Co의 조성을 나타내는 y는 $0.05 \leq y \leq 0.15$, 보다 바람직하게는 $0.08 \leq y \leq 0.12$ 를 만족시킨다. y 값이 $0.05 \leq y \leq 0.15$ 를 만족시키는 경우, 높은 종횡비를 갖는 정방정 구조 및 능면체정 구조의 혼합 결정계가 보다 용이하게 얻어진다. y가 0.05 미만인 경우에는, 압전 박막의 결정계가 단지 능면체정 구조만을 가질 수 있다. y가 0.15 초과인 경우에는, 압전 박막의 결정계가 단지 정방정 구조만을 가질 수 있다.
- [0046] 식 1로 표현되는 금속 산화물에서, 금속 M이 Fe인 것이 보다 바람직하다. Bi_xFeO_3 은 보다 안정한 능면체정 구조를 갖는다. 또한, Bi_xFeO_3 은 Bi_xCoO_3 에 비해 우수한 용해도를 갖고, 균질한 고용체를 형성한다.
- [0047] 본 발명에 따른 압전 박막에서 상기 언급된 x 및 y 값은 에너지-분산형 X-선 분광분석(EDX), X-선 형광 분석(XRF), 또는 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광측정 등의 원소 분석에 의해 확인될 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 압전 박막은, 그의 압전성 및 절연성이 손상되지 않는 한, Bi, Fe, 및 Co 이외의 원소 미량으로 도핑될 수 있다. 도핑을 위한 도펀트로서 사용되는 원소의 구체적 예는, Ca, Sr, Ba, Sn, La, Th, Y, Sm, Ce,

Ti, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Ni, Cu, Si, Ge, Sc, Mg, Mn, 및 Zr을 포함한다. 도펀트의 양은 식 1에서의 금속 원소의 총 원자수에 대한 원자 비율로 0.05 이하이다.

- [0049] 또한, 본 발명에 따른 압전 박막이 식 1로 표현되는 조성을 갖는 경우, 압전 박막은 또한 강유전성 및 강자성 양자를 갖는 다강체(multiferroic) 재료로서 기능한다. 본 발명에서와 같이 높은 종횡비를 갖는 능면체정 구조 및 정방정 구조의 혼합 결정계는 다강체 재료의 잔류 자화, 즉 자기 메모리 성능을 향상시키는 또 다른 효과를 제공한다.
- [0050] 또한, 압전 박막의 정방정 구조가 선택적으로 (001) 배향되고, 압전 박막의 능면체정 구조가 선택적으로 (100) 배향되는 것이 바람직하다.
- [0051] 본원에서 사용되는 용어 "선택적으로 (hkl) 배향된"은, (hkl) 면으로의 배향도가 다른 면으로의 배향도보다 높은 상태를 지칭한다는 점에 유의한다. 상기 용어는 용어 "우선적으로 (hkl) 면으로 배향된"으로 바뀌어 말할 수 있다. 이는 또한 단결정과 같이 정확히 (hkl) 배향된 상태를 포함한다.
- [0052] (001) 배향된 정방정 구조는, c-축이 두께 방향으로 배향된 상태에 있다. 상기에서 능면체정 구조는 일반적으로 a-축과 c-축간에 차이가 없기 때문에 (100) 배향된 것으로 기재되지만, 능면체정 구조는 정방정 구조와 유사하게 c-축 배향되는 것으로 의도된다. 압전 박막에서 정방정 구조 및 능면체정 구조가 동일한 방향으로 배향된 경우, 분극 모멘트의 방향은 압전 박막의 변형 방향으로 정렬되고, 이로써 압전 소자의 사용시 왜곡량이 증가한다. 특히, c-축 배향의 경우, 정방정 구조의 높은 종횡비에 기인하는 변형을 최대로 할 수 있다.
- [0053] 압전 박막의 배향 상태는, 결정 박막에 대해 통상적으로 사용되는 X-선 회절 측정(예를 들어, $2\theta/\theta$ 방법)에서 회절 피크의 검출 각도 및 강도를 기준으로 하여 용이하게 확인될 수 있다. 예를 들어, c-축이 두께 방향으로 배향된 본 발명에 따른 압전 박막으로부터 얻어진 회절 차트에서는, 정방정 구조의 (001) 면 또는 능면체정 구조의 (100) 면에 상응하는 각도에서 검출된 회절 피크의 강도가 다른 면에 상응하는 각도에서 검출된 피크의 총 강도에 비해 매우 크다.
- [0054] 또한, 압전 박막의 정방정 구조의 부분 및 능면체정 구조의 부분 중 적어도 하나는 원주상 구조(columnar structure)를 형성하는 것이 바람직하다. 원주상 구조는, 본 발명에 따른 압전 박막의 단면으로부터 볼 때, 하나의 결정 구조의 단위 격자가 응집되어 두께 방향으로 성장하고, 다른 결정 구조의 단위 격자의 응집체와 함께 면 내에서 교호 구조가 형성된 상태로 의도된다. 이러한 상태는 투과형 전자 현미경(이하에서는, TEM으로서 지칭됨)을 사용하여 관찰함으로써 확인될 수 있다. 본 발명에서와 같이 높은 종횡비를 갖는 정방정 구조의 부분과 능면체정 구조의 부분간에는 전자 회절 강도 차이가 존재하고, 그 결과로 콘트라스트(contrast)차(농담차)가 나타난다. 전자 회절 패턴을 하나의 영역으로부터 얻고, 이를 결정 구조 모델로부터 계산된 회절 패턴과 비교한다. 이러한 방식으로, 결정 구조를 확인할 수 있다. 별법으로, 결정 구조는 고분해능 TEM 화상(이하에서는, 격자 화상으로서 지칭됨)을 이용하여 확인할 수도 있다. 격자 화상은 주기적인 결정 구조에 대응하여 주기적인 콘트라스트를 나타낸다. 격자 화상을 고속 푸리에(Fourier) 변환에 적용함으로써, 전자 회절 패턴에 상응하는 FFT 패턴이 얻어진다. 상기 언급된 전자 회절 패턴과 유사하게, 결정 구조는 FFT 패턴의 분석을 통해 확인할 수 있다.
- [0055] 정방정 구조의 부분 및 능면체정 구조의 부분은 상(phase)-분리되어 이들 중 적어도 하나가 원주상 구조를 형성하고, 이로써 두 구조의 안정적인 혼합 결정계가 유지된다.
- [0056] 본 발명에 따른 압전 박막의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 바람직하게는 50nm 이상 내지 $10\mu\text{m}$ 이하이다. 압전 재료의 두께를 50nm 이상 내지 $10\mu\text{m}$ 이하로 설정함으로써 압전 재료의 기능이 제공되고, 소자 제조를 위한 필름의 가공성 또한 기대된다.
- [0057] 본 발명에 따른 압전 박막의 두께는 바람직하게는 100nm 이상 내지 1000nm 이하, 보다 바람직하게는 100nm 이상 내지 750nm 이하이다. 박막의 형상이 평탄하지 않고, 따라서 두께가 단일 값으로 결정될 수 없는 경우에는, 소자의 제조시 실질적으로 압전 박막으로서 기능하는 두 전극간의 두께 평균이 단지 상기 언급된 범위 내에 있도록 설정하여야 한다. 본 발명에 따른 압전 박막의 두께가 100nm 이상으로 설정된 경우, 압전 소자에 요구되는 충분한 변형량이 얻어질 수 있다. 두께가 1000nm 이하로 설정된 경우, 소자의 제조시 통합 밀도 증가가 기대된다. 또한, 상기 언급된 두께 범위는 하기에 기재되는 표면 조도 범위와 함께 증대된 상승 효과를 제공한다.
- [0058] 본원에서 사용되는 "박막"은 기판의 한쪽 표면을 덮는 형태를 가질 수 있거나, 또는 독립적으로 호일 방식으로 응집된 형태를 가질 수 있다는 점에 유의한다.

- [0059] 또한, 압전 박막의 표면의 제곱 평균 제곱근 조도 R_q 및 식 1의 y 가 하기 식 2의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0060] [식 2]
- [0061] $0 < R_q \leq 25y + 2$
- [0062] 식 2는 본 발명에 따른 압전 박막의 표면이 우수한 평활성을 가짐을 의미한다. 압전 박막의 표면이 평활한 경우, 높은 절연성이 기대된다. 절연성을 유지하기 위한 표면 조도의 상한은 식 1에서 Co 의 조성량을 나타내는 y 의 함수로 결정된다.
- [0063] 본원에서 사용되는 "제곱 평균 제곱근 조도 R_q "는 JIS 규격 B0601(2001년 개정판)에 기재된 것을 지칭하며, 이는 하기 수학식으로 표현된다.
- [0064]
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$
- [0065] 상기 수학식에서, l 은 기준 길이이고, x 는 임의의 위치를 나타내는 좌표이고, $Z(x)$ 는 좌표 x 에서의 조도 곡선의 높이이다.
- [0066] 방법이 상기 규격에 일치되는 한, R_q 의 도출 방법은 제한되지 않는다. 예를 들어, 원자간력 현미경(AFM)에 의해 스캐닝된 박막의 표면의 높이차로부터 R_q 를 계산하는 것을 포함하는 방법이 일반적으로 채택된다.
- [0067] 압전 박막의 표면이 전극 등의 부재로 덮여있는 경우에는, 필름 표면의 단면 형상으로부터 얻어진 단면 곡선의 제곱 평균 제곱근 높이 P_q 가 대신 사용될 수 있다.
- [0068] 본 발명에서, $25y+2$ 이하의 박막 표면의 R_q 는 압전 박막의 절연성을 향상시키는 요인이다. Co 성분의 양이 증가함에 따라, BFCO 자체의 결정 입자의 크기가 증가하고, 따라서 허용가능한 R_q 가 증가한다.
- [0069] R_q 가 $25y+2$ 이하이면 본 발명에 따른 압전 박막은 충분한 절연성을 갖지만, R_q 가 가능한 한 작은 것이, 예를 들어 $20y+2$ 이하인 것이 보다 높은 절연성이 기대될 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0070] 본 발명에 따른 압전 박막에서 결정 입자가 완전히 평탄할 수는 없기 때문에 R_q 는 반드시 양의 값을 갖는다.
- [0071] 또한, 압전 박막이 기판 상에 제공되고, 기판이 선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판이며, 단결정 기판의 단위 격자의 면내 격자 파라미터가 단결정 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0072] 본 발명에 따른 압전 박막은 기판 상에 제공되기 때문에, 박막 형태의 안정성이 기대될 수 있다. 기판이 선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판인 경우, 기판 표면 상에 제공된 압전 박막 또한 동일한 배향으로 선택적으로 배향될 수 있다. 압전 박막이 선택적으로 배향된 경우, 분극 모멘트가 두께 방향으로 정렬되어 압전 효과의 향상이 기대된다. 특히, 단결정 기판의 면내 격자 파라미터가 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 경우, 본 발명에 따른 페로브스카이트형 금속 산화물의 에피택셜 성장 동안 금속 산화물의 단위 격자의 a -축 격자 파라미터가 억제되는 효과가 얻어진다. 단위 격자는 그 안에 함유된 정해진 수의 금속 원소를 가지며, 따라서 정방정 구조의 단위 격자는 c -축 격자 파라미터를 신장시켜 그의 부피를 유지한다. 즉, 높은 종횡비(c/a)를 갖는 정방정 구조의 성장 또는 존재가 기대된다.
- [0073] 면내 격자 파라미터가 0.360nm 미만인 경우에는, a -축 격자 파라미터가 매우 억제되어 페로브스카이트형 구조 내에 불순물 상이 생성될 수 있다. 반면, 면내 격자 파라미터가 0.385nm 초과인 경우에는, a -축 격자 파라미터의 억제 효과가 기대될 수 없다.
- [0074] 다음으로, 본 발명에 따른 압전 소자를 설명한다. 본 발명에 따른 압전 소자는 기판 상에, 상기 언급된 압전 박막; 및 압전 박막과 접촉되어 제공된 한 쌍의 전극을 포함한다.
- [0075] 도 1은 본 발명에 따른 압전 소자의 예시적 실시형태를 나타내는 수직 단면 개략도이다. 도 1에서, 압전 소자는 기판(1), 하부 전극(2), 압전 박막(3), 및 상부 전극(4)을 포함한다. 본 발명에 따른 압전 소자는, 기판(1) 상에, 압전 박막(3) 및 압전 박막(3)과 접촉하여 제공된 한 쌍의 하부 전극(2) 및 상부 전극(4)을 포함한다.
- [0076] 기판(1)은 선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판을 포함하며, 단결정 기판의 단위 격자의 면내 격자 파라미터는 단결정 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하이다.

- [0077] 단결정 기관의 기관 표면에서의 면내 격자 파라미터가 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 경우, 본 발명에 따른 압전 박막을 구성하는 금속 산화물의 단위 격자의 a-축 방향 및 b-축 방향 각각에서 압축 응력이 생성된다. 압축 응력은 능면체정 구조 및 높은 종횡비(c/a)를 갖는 정방정 구조의 안정한 혼합 결정계를 가능하게 한다.
- [0078] 면내 격자 파라미터가 0.360nm 미만인 경우에는, 압축 응력이 과도하게 적용되어 압전 변형을 방해할 수 있다. 반면, 면내 격자 파라미터가 0.385nm 초과인 경우에는, 압축 응력이 지나치게 낮아 효과를 기대할 수 없다.
- [0079] 면내 격자 파라미터에 대한 요건을 만족시키는 단결정 기관의 예는, 란탄 스트론튬 갈레이트(LaSrGaO₄), 스트론튬 란탄 알루미늄에이트(SrLaAlO₄), 칼슘 네오디뮴 알루미늄에이트(CaNdAlO₄), 란탄 알루미늄에이트(LaAlO₃), 네오디뮴 알루미늄에이트(NdAlO₃), 이트륨 알루미늄에이트(YAlO₃), 및 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ)를 포함한다. 단결정 기관을 유사-페로브스카이트형 구조의 입방정계에 적용하면, (100) 면이 표면에서 노출됨으로써 상기 언급된 범위 내의 면내 격자 파라미터가 얻어진다. 이들 재료를 조합하여 사용할 수 있거나, 또는 적층시켜 다층 구조를 형성할 수 있다. 압전 소자의 한쪽 전극을 접하기 위해, 기관을 전도성 금속 또는 전도성 금속 산화물로 도핑할 수 있거나, 또는 기관 표면에 이들을 적층시킬 수 있다.
- [0080] 면내 격자 파라미터의 보다 바람직한 범위는 본 발명에 따른 압전 소자에 사용되는 압전 박막의 유형에 따라 결정된다. 압전 박막이 A-위치에서 Bi를 함유하는 페로브스카이트형 금속 산화물로 구성된 경우, 가장 바람직한 기관은 LaAlO₃ 단결정 기관이다. LaAlO₃ 단결정 기관은 능면체정 구조 또는 유사-입방정 구조로 확인되고, (100) 면이 표면에서 노출되는 경우, 면내 격자 파라미터는 0.379nm 내지 0.380nm이다. 이러한 면내 격자 파라미터는 Bi계 페로브스카이트형 금속 산화물의 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터에 가장 적합하다.
- [0081] 또한, 압전 소자의 하부 전극(2) 및 상부 전극(4)은 각각 약 5nm 내지 2000nm의 두께를 갖는 전도성 층으로 형성된다. 전극 각각의 재료는 특별히 한정되지 않고, 통상적인 경우에 압전 소자에 사용되는 재료이면 충분하다. 재료의 예는 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, 및 Ni의 금속, 및 이들 금속의 산화물을 포함한다. 하부 전극(2) 및 상부 전극(4) 각각이 이들 중 1종으로 형성될 수 있거나, 또는 이들 중 2종 이상이 적층되어 형성될 수 있다.
- [0082] 또한, 하부 전극(2) 및 상부 전극(4) 중 적어도 하나가 M1RuO₃(M1은 Sr, Ba, 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 나타냄) 또는 Sr_(1-z)M₂CoO₃(M2는 La, Pr, Sm, 및 Nd로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 나타내고, z는 0≤z<1을 만족함)으로 표현되는 페로브스카이트형 금속 산화물로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0083] 하부 전극(2) 또는 상부 전극(4)에 이러한 전도성 금속 산화물을 적용하는 경우, 압전 박막(3)과의 접촉 계면에서의 결정 격자 정합성이 향상되어 압전 소자의 압전성 및 구동 내구성 증가가 기대될 수 있다. 특히, 하부 전극(2)이 상기 언급된 전도성 산화물인 경우, 하부 전극(2)은 압전 박막(3)의 페로브스카이트 결정화를 촉진하는 역할을 하고, 그 결과로 압전 소자의 절연성 및 압전성 증가가 기대될 수 있다.
- [0084] 특히, 압전 박막(3) 및 기관(1) 양자와 접촉되어 제공된 하부 전극(2)은 Sr_(1-z)La_zCoO₃ (z는 0≤z<1을 만족함)로 형성되는 것이 바람직하다. Sr_(1-z)La_zCoO₃은 전극으로서 전도성이 우수하고, 기관의 면내 격자 파라미터를 유지할 수 있을 뿐만 아니라 전극 표면의 평활성에 있어서도 우수하다. 이러한 관점에서, Sr 및 La의 조성을 나타내는 z의 이상적인 값은 0.5이다. 또한, 상기 언급된 재료로 제조된 하부 전극(2)의 두께는 10nm 이상 내지 100nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0085] 하부 전극(2)의 두께가 10nm 미만인 경우, 전극으로서의 전도성이 지나치게 낮아질 수 있다. 반면, 하부 전극(2)의 두께가 100nm 초과인 경우, 면내 격자 파라미터의 유지 및 전극 표면의 평활성에 악영향을 줄 수 있다.
- [0086] 하부 전극(2) 및 상부 전극(4)은 각각, 화학 용액 퇴적법 등의 액체 상 필름-형성 방법, 또는 펄스 레이저 적용, 스퍼터링, 또는 증착 등의 기체 상 필름-형성 방법에 의한 도포 및 소성에 의해 형성될 수 있다. 또한, 하부 전극(2) 및 상부 전극(4) 각각은 요망되는 형상으로 패터닝된 후에 사용될 수 있다.
- [0087] 압전 박막(3)도 유사하게 요망되는 형상으로 패터닝된 후에 사용될 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 압전 소자는 압전 센서, 초음파 진동자, 압전 액추에이터, 잉크젯 헤드, 강유전체 메모리, 또는 커패시터 등의 장치에 사용될 수 있다.
- [0089] 다음으로, 본 발명에 따른 압전 소자의 제조 방법을 설명한다. 본 발명에 따라, 기관 상에, 압전 박막 및 압전

박막과 접촉하여 제공된 한 쌍의 전극을 포함하는 압전 소자의 제조 방법은, 선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판을 포함하며, 단결정 기판의 단위 격자의 면내 격자 파라미터가 단결정 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 기판 상에 제1 전극을 형성하는 것; 제1 전극 상에 압전 박막을 형성하는 것; 및 압전 박막 상에 제2 전극을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 압전 박막의 형성은, 단결정 기판에 유기금속 화합물의 전구체 용액을 도포한 후 건조시키고, 단결정 기판을 과량의 산소 분위기 하에 430℃ 이하에서 가열함으로써 결정화된 금속 산화물로 형성된 박막을 얻는 것을 포함한다.

[0090] 압전 소자의 제조 방법에 사용되는 기판이 선택적으로 (100) 배향된 단결정 기판이기 때문에, 기판 표면 상에 제공된 제1 전극 및 압전 박막 또한 동일한 배향으로 선택적으로 배향될 수 있다. 압전 박막이 선택적으로 배향된 경우, 분극 모멘트가 두께 방향으로 정렬되어 압전 효과의 향상이 기대된다. (100) 면은, 단결정 기판의 결정계를 페로브스카이트형 구조의 유사-입방정 구조에 적용할 때, 단위 격자의 면 중 어느 하나가 기판 표면에서 노출된 상태를 의미한다.

[0091] 특히 단결정 기판의 면내 격자 파라미터가 기판 표면에서 0.360nm 이상 내지 0.385nm 이하인 경우, 압전 박막의 에피택셜 성장 동안 금속 산화물의 단위 격자의 a-축 방향 및 b-축 방향 각각에서 압축 응력이 생성된다. 단위 격자는 그 안에 함유된 정해진 수의 금속 원소를 가지며, 따라서 정방정 구조의 단위 격자는 c-축 격자 파라미터를 신장시켜 그의 부피를 유지한다. 따라서, 압축 응력은 능면체정 구조 및 높은 종횡비(c/a)를 갖는 정방정 구조의 안정한 혼합 결정계의 존재라는 효과를 제공한다. 상기 효과는 또한, 기판 표면과 압전 박막 사이에 제1 전극이 개재되는 경우에 얻어질 수 있다.

[0092] 면내 격자 파라미터가 0.360nm 미만인 경우에는, a-축 격자 파라미터가 지나치게 억제되어 페로브스카이트형 구조에 불순물 상이 생성될 수 있다. 반면, 면내 격자 파라미터가 0.385nm 초과인 경우에는, c-축 격자 파라미터의 억제 효과가 기대될 수 없다.

[0093] 제1 전극은 본 발명에 따른 압전 소자를 구성하는 한 쌍의 전극 중 기판측 상의 전극을 지칭한다. 도 1의 실시 형태에서, 제1 전극은 하부 전극(2)에 상응한다. 유사하게, 제2 전극은 도 1에서 상부 전극(4)에 상응한다.

[0094] 압전 소자는, 기판 상에 제1 전극, 압전 박막 및 제2 전극을 이 순서로 적층시킴으로써 제조되고, 이로써 부재들간의 부착성이 우수한 압전 소자가 제조된다. 제1 전극, 압전 박막 및 제2 전극의 적층 방법의 예는, 화학 용액 퇴적법 또는 수열 합성법 등의 액체 상 방법, 및 스퍼터링 필름-형성 방법, 펄스화 레이저 퇴적법, 증착법, 또는 유기금속 화학 증착법 등의 기체 상 방법을 포함한다.

[0095] 본 발명에 따른 압전 박막의 결정화는 과량의 산소 분위기 하에 430℃ 이하에서 수행된다. 압전 박막의 조성에 따라 달라지는 결정화 온도의 하한은 전형적으로 400℃ 이상, 보다 바람직하게는 420℃ 이상이다.

[0096] 상기 언급된 범위 내의 온도에서의 압전 박막의 결정화는 비-압전성을 갖는 비-페로브스카이트 구조를 갖는 불순물 상의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 상기 언급된 범위 내의 온도에서의 압전 박막의 결정화는 결정 입자의 성장을 균일하게 하고, 이로써 평탄하고 평활한 필름 표면을 갖는 압전 박막을 제공한다.

[0097] 또한, 가열을 과량의 산소 분위기 하에 수행하는 경우에는, 최대 430℃ 이하의 저온 영역에서도 압전 박막의 결정화가 촉진된다. 본원에서 사용되는 용어 "과량의 산소 분위기"는 통상적인 공기 분위기에서보다 더 높은 산소 농도를 갖는 분위기, 예를 들어 반응기 내 산소 농도가 21 부피% 이상, 바람직하게는 25 부피% 이상인 분위기를 지칭한다. 바람직하게 적용 가능한 과량의 산소 분위기 하에서의 결정화 방식은, 산소 기체를 반응기 내에서 유동시키면서 결정화하는 것, 또는 산소와의 혼합 기체를 반응기 내에서 유동시키면서 결정화하는 것이다.

[0098] 압전 박막의 결정화를 더욱 촉진하기 위해서는 오존 성분을 과량의 산소 분위기에 혼합하는 것이 보다 바람직하다. 용어 "오존 성분"은 오존 가스, 오존 이온 및 오존 라디칼을 포함한다. 오존 성분은 산소보다 더 높은 산화력을 갖기 때문에, 오존 성분은 압전 박막의 불순물 상의 양을 감소시켜 압전 소자의 절연성 및 압전성을 향상시킬 수 있다는 효과를 갖는다. 오존 성분을 함유하는 과량의 산소 분위기는, 산소 기체 및 시판되는 산업용 오존 발생기 등을 사용하여 용이하게 얻을 수 있다.

[0099] 관형 노(furnace), 전기 로, 적외선 어닐링 오븐, 핫 플레이트 등을 결정화 단계에서 사용할 수 있다. 이들 중, 관형 노가 과량의 산소 분위기의 도입에 적합하다.

[0100] 또한, 제1 전극은 펄스화 레이저 퇴적법에 의해 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ (z는 $0 \leq z < 1$ 을 만족함)으로 형성되는 것이 바람직하다. $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ 은 전극으로서 전도성이 우수하고, 기판의 면내 격자 파라미터를 유지할 수 있을 뿐만 아니라 전극 표면의 평활성에 있어서도 우수하다. 이러한 관점에서, Sr 및 La의 조성을 나타내는 z의 이상적인 값

은 0.5이다.

- [0101] 본원에서 사용되는 펄스화 레이저 퇴적법은, 수십 나노초(ns) 이내의 펄스화 레이저를 표적 재료에 입사할 때 발생하는 플라즈마를 이용하여 기판 상에 증기로부터 금속 산화물을 성장시키는 필름-형성 방법에 대한 일반적인 명칭을 나타낸다. 용어 "펄스화 레이저 퇴적법"은 일반적으로 펄스화 레이저 증착법, 펄스화 레이저 필름-형성 방법, 레이저 어블레이션법 또는 분자빔 에피택시법이라 불리는 필름-형성 방법을 포함한다.
- [0102] 펄스화 레이저 퇴적법에 의해 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ 의 전극을 형성하는 경우, 그의 이상적 두께는 10nm 이상 내지 100nm 이하이다. 그 이유는 상기 압전 소자의 설명에서 기재한 바와 같다.
- [0103] 펄스화 레이저 퇴적법에 의해 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ 의 전극을 형성하는 경우, 진공 챔버 내의 산소 부분압은 바람직하게는 20 mTorr 이상 내지 100 mTorr 이하, 보다 바람직하게는 30 mTorr 이상 내지 50 mTorr 이하이다. 상기 언급된 범위 내의 산소 부분압 하에 얻어진 $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{CoO}_3$ 전극은 단결정 기판의 면내 격자 파라미터에 대하여 에피택셜 성장을 나타내고, 단결정 배향을 갖는다.
- [0104] 또한, 본 발명에 따른 압전 소자의 제조 방법에서, 압전 박막의 형성 단계는 화학 용액 퇴적법에 의해 수행하는 것이 바람직하다.
- [0105] 본원에서 사용되는 용어 "화학 용액 퇴적법"은, 각각 표적 금속 산화물의 전구체 용액을 기판 상에 도포하고, 도포된 용액을 가열 하에 결정화하여 표적 금속 산화물을 제공하는 것을 포함하는 필름-형성 방법에 대한 일반적인 명칭을 나타낸다. 일반적으로, CSD법, 졸-겔법, 및 유기금속 분해법이라 불리는 필름-형성 방법이 이 용어에 포함되고, 이하에서는 이를 총칭하여 화학 용액 퇴적법으로서 지칭한다. 화학 용액 퇴적법은 각각 금속 조성의 정밀한 조절에 있어 우수한 필름-형성 방법이다.
- [0106] 기판 상에 도포되는 금속 산화물의 전구체 용액은, 표적 금속 산화물을 구성하는 금속 성분을 적어도 함유한다. 예를 들어, 표적물이 $\text{Bi}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ 인 전구체 용액은 적어도 Bi, Fe, 및 Co를 함유한다. 이들 금속 원소는 가수분해성 또는 열-분해성 유기금속 화합물의 형태로 전구체 용액에 혼입된다. 예를 들어, 이들의 전형적인 예는 금속 알콕시드, 유기산 염, 및 β -디케톤 착체 등의 금속의 금속 착체를 포함한다. 금속 착체로서는, 아민 착체 이외에도 각종 다른 착체를 사용할 수 있다. β -디케톤의 예는 아세틸아세톤(=2,4-펜타디온), 헵타플루오로부타노일피발로일메탄, 디피발로일메탄, 트리플루오로아세틸아세톤, 및 벤조일아세톤을 포함한다.
- [0107] 본 발명에 따른 압전 소자의 제조 방법에서, 유기금속 화합물 중, 적어도 2-에틸헥사노에이트의 금속 염이 전구체 용액에 혼입되는 것이 바람직하다. 각각의 금속의 2-에틸헥사노에이트 염에서는, 금속들간의 가수분해 반응이 용이하게 진행되고, 따라서 치밀하고 균일한 압전 박막이 얻어질 수 있다.
- [0108] 전구체 중의 금속 성분의 조성비는 표적물에서와 같이 동일한 몰비인 것이 바람직하다. 예를 들어, $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ 를 표적물로 하는 전구체 용액에서는, Fe 및 Co의 총 함량과 Bi의 함량간의 차이가 1 mol% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 절차를 이용하는 경우, 최종적으로 얻어지는 압전 박막의 전하 균형이 확립되어 절연성이 향상된다. 또한, 상기 절차는 페로브스카이트형 결정의 배열을 촉진시켜 불순물 상의 양을 감소시키는 작용을 갖는다. 이는, 결정화 전의 중간체 상태에서 금속 원자의 배열이 결정화 후의 금속 원자의 배열에 영향을 주는 화학 용액 퇴적법의 특징에 기인할 수 있다.
- [0109] 각각의 성분 금속의 전구체로서의 유기금속 화합물은 적당한 용매에 총체적으로 용해되거나 분산된다. 따라서, 압전 박막이 형성되는 복합 유기 금속 산화물(2종 이상의 금속을 함유하는 산화물)의 전구체 용액이 제조된다. 또한, 전구체 용액의 제조에 사용되는 용매는 분산성 및 도포 특성을 고려하여 공지된 각종 용매로부터 적절히 선택된다.
- [0110] 전구체 용액의 제조에 사용되는 용매의 예는, 크실렌계 용매, 톨루엔계 용매, 알콜계 용매, 에테르계 용매, 셀로솔브계 용매, 아미드계 용매, 및 니트릴계 용매를 포함한다. 이들 중, 크실렌계 용매가 바람직하게 사용된다. 본 발명의 전구체 용액에 함유되는 용매의 양은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 식 1로 표현되는 화학식으로 환산된 복합 금속 산화물 성분의 농도가 약 0.05 mol/kg 내지 1 mol/kg의 범위 내에 있도록 용매의 양이 조절되는 경우에 치밀한 압전 박막이 용이하게 얻어진다.
- [0111] 전구체 용액은 유기금속 화합물 및 용매 이외에도 안정화제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 안정화제의 예는, β -디케톤, 케톤산, 이들 케톤산의 저급 알킬 에스테르, 옥시산, 이들 옥시산의 저급 알킬 에스테르, 옥시케톤,

α -아미노산, 및 알칸올아민을 포함한다.

- [0112] 전구체 용액을 제1 전극 상에 도포한다. 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 또는 분무 코팅 등의 공지된 도포 방법을 전구체 용액 도포 방법으로서 이용할 수 있다. 이 경우 상대 습도는 바람직하게는 60% 이하이다. 60% 초과 상대 습도는, 기관 상의 도포된 원료 용액에서 가수분해가 빠르게 진행되어 일부 경우에 도포층에서 침전물이 관찰되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0113] 도포 횟수는 코팅 두께와 요망되는 압전 박막의 두께간의 관계에 의해 결정된다. 본 발명의 화학 용액 퇴적법에서는 도포가 다수 회로 수행(다층 코팅)되고, 층 당 코팅 두께는 바람직하게는 8nm 이상 내지 30nm 이하라는 점에 유의한다. 화학 용액 퇴적법에 의해 얻어진 금속 산화물 박막의 미세구조는 층 당 코팅 두께에 의해 크게 영향받는다. 본 발명에서, 코팅 두께가 상기 언급된 범위 내에 있도록 설정하여 필름이 적층 구조를 가질 수 있도록 하는 경우, 필름은 치밀하고 균일해진다. 그 결과, 결정 상이 균일해지고, 절연성이 향상되는 효과가 얻어질 수 있다.
- [0114] 화학 용액 퇴적법은 다층 코팅에 의해 수행된다. 용어 "다층"은 2개 이상의 층, 바람직하게는 5개 이상 내지 60개 이하의 층을 지칭한다.
- [0115] 도포를 다수 회 수행하는 경우에는, 도포와 후속 도포간의 각각의 기간 동안 건조 단계를 수행하는 것이 보다 바람직하다. 건조 단계는 또한 압전 박막의 결정화 단계로서 제공될 수 있으나, 이 단계를 결정화를 포함하지 않는 저온, 예를 들어 300℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하다. 건조기, 핫 플레이트, 관형 노, 전기 로 등을 건조 단계에서 사용할 수 있다.
- [0116] 본 발명에 따른 액체 토출 헤드는 상기 언급된 압전 소자를 포함하는 액체 토출 헤드이다. 도 2a는 액체 토출 헤드를 나타내는 개략도이다. 액체 토출 헤드는, 토출구(11); 개별 액체 챔버(13)와 토출구(11)를 연결하는 연결 홀(12); 공통 액체 챔버(14); 진동판(15); 및 압전 소자(10)를 포함한다. 압전 소자(10)는 도 2a에 나타낸 바와 같이 직사각형 형상을 갖지만, 직사각형 이외에 타원형, 원형, 또는 평행사변형의 형상을 가질 수 있다. 일반적으로, 압전 박막(7)은 또한 개별 액체 챔버의 형상에 따르는 형상을 채용한다.
- [0117] 도 2b를 참조로 하여, 본 발명에 따른 액체 토출 헤드를 구성하는 압전 소자(10) 및 그의 근접부를 상세히 설명한다. 도 2b는 도 2a의 액체 토출 헤드의 폭 방향으로의 압전 소자의 단면도이다. 압전 소자(10)는 직사각형 형상의 단면을 갖지만, 사다리꼴 또는 역사다리꼴 형상을 가질 수 있다. 도 2a 및 도 2b에서, 제1 전극(6) 및 제2 전극(8)은 각각 하부 전극(16) 및 상부 전극(18)에 상응하지만, 본 발명에 따른 압전 소자(10)를 구성하는 제1 전극(6) 및 제2 전극(8)은 하부 전극(16) 및 상부 전극(18) 중 어느 한쪽일 수 있다. 진동판(15)과 하부 전극(16) 사이에 완충층(19)이 개재될 수 있다.
- [0118] 상기 언급된 액체 토출 헤드에서, 진동판은 압전 박막의 팽창 및 수축에 따라 수직 이동하여 압력을 개별 액체 챔버 내의 액체로 인가하고, 이로써 토출구로부터 액체를 토출한다. 본 발명에 따른 액체 토출 헤드는 프린터 이외에도 전자 장치의 제조에 사용하기 위해 적용 가능하다.
- [0119] 진동판은 0.5 μ m 이상 내지 15 μ m 이하, 바람직하게는 1.0 μ m 이상 내지 8 μ m 이하의 두께를 갖는다. 진동판의 재료는 제한되지 않으나, 규소인 것이 바람직하다. 또한, 규소 상부의 완충층 및 전극층이 진동판의 일부일 수 있다. 진동판의 규소를 붕소 또는 인으로 도핑할 수 있다.
- [0120] 완충층은 300nm 이하, 바람직하게는 200nm 이하의 두께를 갖는다.
- [0121] 토출구의 크기는 직경이 5 μ m 이상 내지 40 μ m 이하이다. 토출구의 형상은 원형이지만, 별형, 정사각형 또는 삼각형일 수 있다.
- [0122] 다음으로, 본 발명에 따른 압전 소자를 사용하는 초음파 모터를 설명한다.
- [0123] 도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따른 초음파 모터의 구조의 일 실시형태를 나타내는 개략도이다.
- [0124] 도 3a는 본 발명에 따른 단일 압전 소자로 형성된 초음파 모터를 나타낸다. 초음파 모터는 트랜스듀서(24), 로터(25), 및 로터(25)와 일체화되어 있는 출력축을 포함한다. 트랜스듀서(24)는 본 발명에 따른 압전 소자(22)를 유기 접착제(23)(에폭시계 접착제, 시아노아크릴레이트 접착제 등)에 의해 탄성 금속 고리(21)에 접합시킴으로써 형성된다. 로터(25)는 압력 스프링(도시하지 않음)으로부터 압력 힘을 받아 트랜스듀서(24)의 슬라이드 표면과 접촉하게 된다.
- [0125] 본 발명에 따른 압전 소자에 2-상 전원(위상차가 $\pi/2$ 임)으로부터 AC 전압을 인가하면, 트랜스듀서(24)에서 굴

곡 진행과 발생하여 트랜스듀서(24)의 슬라이드 표면 상의 각 지점은 타원 운동을 한다. 로터(25)가 트랜스듀서(24)의 슬라이드 표면과 압접하게 되면, 로터(25)는 트랜스듀서(24)로부터 마찰력을 받아 트랜스듀서 슬라이드 표면 상에서 타원 운동 방향으로 회전한다. 피구동 부재(도시하지 않음)가 커플링 등에 의해 출력축에 접합되고, 이는 로터(25)의 회전력을 받아 구동된다. 이러한 유형의 모터는, 압전 소자가 금속 등의 탄성 부재에 접합되면, 탄성 부재는 압전 박막으로의 전압 인가에 의해 초래되는 압전 형효과에 의한 압전 소자의 팽창 및 수축으로 인해 굽어진다는 원리를 이용한 것이다.

[0126] 또한, 도 3b를 참조로 하여, 압전 소자가 적층 구조를 갖는 초음파 모터를 예시한다. 도 3b에서, 금속 재료로 제조된 트랜스듀서(61)는, 원주상 금속 블록 사이에 다수의 본 발명에 따른 압전 소자(63)를 개재시키고, 금속 블록을 볼트로 체결하여 다수의 압전 소자(63)를 샌드위치압입 및 고정함으로써 구성된다. 트랜스듀서(61)에서, 압전 소자의 구동 압전 필름에 위상 차를 갖는 AC 전압을 인가하면, 직교하는 두 진동이 여기되고 조합되어 트랜스듀서의 선단부에서의 구동을 위한 원진동이 형성된다. 트랜스듀서(61)의 정점에는 압축된 주변 힘이 형성되어 구동을 위한 진동의 변위를 증가시킨다는 점에 유의한다. 로터(62)는 압력 스프링에 의해 트랜스듀서(61)와 압접되어 구동을 위한 마찰력이 얻어진다.

[0127] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 압전 소자는 액체 토출 헤드 및 초음파 모터에 적합하게 적용 가능하다.

[0128] 이하에서, 본 발명을 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0129] (전구체 용액의 제조예 1 내지 9)

[0130] 표 1에 나타난 금속 물비를 갖는 혼합 용액을 각각 본 발명에 따른 압전 박막 및 압전 소자의 형성을 위한 전구체 용액으로서 제조하였다.

[0131] 전구체 용액 제조를 위해, 각각 0.2 mol/kg의 농도를 갖는 비스무트 2-에틸헥사노에이트의 크실렌 용액, 철 2-에틸헥사노에이트의 크실렌 용액, 알루미늄 2-에틸헥사노에이트의 크실렌 용액, 및 코발트 2-에틸헥사노에이트의 크실렌 용액을 혼합하였다. 혼합 용액을 가열하고, 질소 분위기 하에 120℃에서 1시간 동안 환류시켜 가열분해 반응의 진행을 촉진시켰다. 생성물에 페로브스카이트형 금속 산화물로서의 산화물 농도가 0.2 mol/kg이 될 수 있도록 크실렌을 첨가하여 전구체 용액을 얻었다.

[0132] 제조예 1 내지 9의 전구체 용액은 각각 Fe 또는 Al 및 Co 성분의 총 농도와 Bi의 농도간의 차이가 1 mol% 이하였다.

[0133] (전구체 용액의 제조예 10 내지 15)

[0134] 본 발명과의 비교를 위해 표 1에 나타난 금속 물비를 갖는 전구체 용액을 각각 제조예 1에서와 동일한 방식으로 제조하였다.

표 1

	Bi (mol)	Fe (mol)	Al (mol)	Co (mol)
제조예 1	100	95	0	5
제조예 2	100	92.5	0	7.5
제조예 3	100	90	0	10
제조예 4	100	87.5	0	12.5
제조예 5	100	85	0	15
제조예 6	100	0	95	5
제조예 7	100	0	90	10
제조예 8	100	0	85	15
제조예 9	100	45	45	10
제조예 10	100	100	0	0
제조예 11	100	97	0	3
제조예 12	100	80	0	20
제조예 13	100	70	0	30
제조예 14	130	90	0	10
제조예 15	90	90	0	10

[0135]

[0136] (기관 및 제1 전극의 제조예)

[0137] 본 발명에 따른 압전 박막 및 압전 소자를 형성하기 위해, 각각 표 2에 나타난 구조를 갖는 기관 및 제1 전극을 제조하였다. 기관 A 및 기관 B는 그의 표면 상에 제1 전극이 제공된 기관이며, 기관 C는 전극이 제공되지 않은 기관이다.

[0138] 기관 A, B, 및 C에 사용된 LaAlO_3 단결정의 표면에서의 면내 격자 파라미터는 0.379nm 였다. 표 2에서 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 전극 및 SrRuO_3 전극은 펄스화 레이저 퇴적법에 의해 제공된 두께가 약 60nm 였다. 기관 온도는 500°C 였고, 산소 부분압은 30 mTorr 였다.

[0139] 또한, 본 발명과의 비교를 위해 각각 표 2에 나타난 구조를 갖는 기관 D 및 제1 전극을 제조하였다. 기관 D에 사용된 SrTiO_3 단결정의 표면에서의 면내 격자 파라미터는 0.390nm 였다. 기관 D의 표면 상에 제공된 제1 전극의 제조 방법은 기관 B에서와 동일하였다.

표 2

	기관	제1 전극
전극이 제공된 기관 A	(100)-배향된 LaAlO_3 단결정	(100)-배향된 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_3$ 필름
전극이 제공된 기관 B	(100)-배향된 LaAlO_3 단결정	(100)-배향된 SrRuO_3 필름
기관 C	(100)-배향된 LaAlO_3 단결정	-
전극이 제공된 기관 D	(100)-배향된 SrTiO_3 단결정	(100)-배향된 SrRuO_3 필름

[0141] (실시예 1)

[0142] 표 1에 나타난 제조예 1의 전구체 용액 및 표 2에 나타난 전극이 제공된 기관 A를 사용하여 화학 용액 퇴적법에 의해 페로브스카이트형 금속 산화물로 제조된 압전 박막을 형성하였다.

[0143] 먼저, 전구체 용액을 스핀 코터(3000 rpm)를 사용하여 기관의 표면에 도포하였다. 도포된 층을 250°C 에서 5분 동안 열 처리하여 용매를 건조시켰다. 열 처리 공정은 공기 분위기 하에 전기 건조기를 사용하여 수행하였다.

[0144] 이하에서는, 상기에서와 동일한 방식으로, 도포 단계 및 건조 단계를 반복하여 제2 내지 제20층을 형성하였다. 최종적으로, 다중 도포층을 갖는 기관 전체를 적외선-어닐링 관형 노 내에 배치하였다. 시판되는 산업용 오존 발생기를 통해 1 L/분 의 유량(노 내의 산소 농도 $50\text{ 부피}\%$ 내지 $80\text{ 부피}\%$ 에 상응함)으로 산소 기체를 관형 노에 도입하였다. 오존 발생기의 오존 발생 농도는 약 100 g/m^3 이었다는 점에 유의한다. 관형 노 내에 배치된 기관을 430°C 에서 60분 동안 열 처리하여 기관 상에 제공된 필름을 결정화하였고, 이로써 본 발명에 따른 압전 박막을 얻었다.

[0145] $2\theta/\theta$ 측정 및 역격자 측정을 포함한 X-선 회절 측정(XRD)을 수행하여, 압전 박막이 선택적으로 (001) 배향된 정방정 구조 및 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조의 혼합 결정계를 갖는 페로브스카이트형 금속 산화물임을 확인하였다. 정방정 구조의 a-축 격자 파라미터 및 c-축 격자 파라미터는 각각 0.379nm 및 0.460nm 였고, $c/a=1.214$ 였다. $2\theta/\theta$ 측정에서, 정방정 구조의 (001) 면에 기인하는 회절 피크의 적분 강도 및 능면체정 구조의 (100) 면에 기인하는 회절 피크의 적분 강도를 비교하였다. 그 결과, 정방정 구조의 혼합 비율이 약 5% 인 것으로 나타났다.

[0146] X-선 형광 분석(XRF)을 수행하여 압전 박막 중의 금속 원소의 함량을 측정하였다. 철 및 코발트의 총 물량을 1로 표준화하였을 때, 함량비 Bi/Fe/Co는 $1.00/0.95/0.05$ 인 것으로 나타났다. 이들 3종 이외의 다른 금속은 검출되지 않았다는 점에 유의한다.

[0147] 접촉식 프로파일로미터에 의해 측정된 압전 박막의 두께는 400nm 였다. 즉, 층 당 코팅 필름의 두께는 20nm 였다.

[0148] 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 본 발명에 따른 압전 박막의 단면을 관찰하였다. 도 4는 단면 화상의 상태를 나타내는 개략도이다. 도 4에서, 참조번호 1, 2, 및 3은 각각 기관, 하부 전극, 및 본 발명에 따른 압전 박막을 나타낸다. 압전 박막은 전자 회절의 농담을 기준으로 하여 제1 사다리꼴 영역(301) 및 제2 역사다리꼴 영역(302)으로 분류되었다. 이들 두 영역은 각각 원주상 구조를 형성하였다. 이들 두 영역에서 전자 회절을

나타내는 FFT 패턴으로부터, 제1 영역은 능면체정 구조에 상응하고 제2 영역은 정방정 구조에 상응함을 확인하였다. 단면 화상의 면적비로부터 추정된 제1 영역(301)과 제2 영역(302)간의 비율은 약 19:1이었다.

[0149] TEM에 의한 단면 측정에서는 샘플 박편화 단계가 필요하다. 이 단계는 필름 내의 응력을 완화시켜 결정 상태를 변화시킨다는 것을 고려하여, 상기 언급된 두 영역에서의 격자 파라미터는 TEM 화상으로부터 측정하지 않았다. 그러나, 하부 전극의 면내 격자 파라미터와 정합되는 에피택셜 성장이 두 영역 모두에서 나타났음을 확인하였다. 또한, 제1 영역에서의 능면체정 구조가 (100) 배향되고 제2 영역에서의 정방정 구조가 (001) 배향되었음을 확인하였다. EDX 측정에서는, 제1 영역과 제2 영역 내의 금속 산화물의 조성간에 유의한 조성차가 없는 것으로 나타났다.

[0150] 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 압전 박막의 표면을 스캐닝하여 결정 입자의 화상을 얻었다. 2,000-nm 정방형 화상에서의 높이차로부터 계산된 JIS 규격 B0601에 상응하는 제곱 평균 제곱근 조도 R_q 는 1.79nm였다.

[0151] (실시에 2 내지 13)

[0152] 전구체 용액, 기관, 코팅 수, 결정화 분위기, 및 결정화 온도를 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 본 발명에 따른 압전 박막을 각각 형성하였다. 표 3에 각 샘플의 제조 조건을 나타내었다.

[0153] 실시예 13에서는, 결정화를 1 L/분의 유량으로 산소 기체가 도입되는 관형 노에서 430℃에서 수행하였다. 산소 기체를 오존 발생기를 통해 도입하지 않았다.

[0154] XRD 측정에서는, 각각의 압전 박막이 선택적으로 (001) 배향된 정방정 구조 및 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조의 혼합 결정계를 갖는 것으로 나타났다. 페로브스카이트형 구조 이외의 불순물 상의 양은 매우 적었다. 또한, XRD에서의 피크 위치 변위로부터 Co가 페로브스카이트 골격에 도입되었음을 확인하였다.

[0155] 또한, 정방정 구조의 c/a 값, 접촉식 프로파일로미터에 의해 측정된 두께, XRF에 의해 측정된 금속 원소의 조성비, 단면 TEM 관찰에 의한 원주상 구조의 존재, 및 AFM에 의해 측정된 제곱 평균 제곱근 조도 R_q 에 대한 평가를 수행하였다.

[0156] 결과를 표 4에 나타내었다. "능면체정" 칼럼에서, "OK" 표시는 각 샘플에서 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조가 확인되었음을, 또한 "NG" 표시는 능면체정 구조가 확인되지 않았음을 나타내는 것이다. "정방정 c/a " 칼럼에서, 각 샘플에서 선택적으로 (001) 배향된 정방정 구조가 확인된 경우에는 c/a 값을 기재하였고, 그렇지 않은 경우에는 "NG" 표시를 기재하였다. "원주상 구조" 칼럼에서, "OK" 표시는 능면체정 구조 및 정방정 구조 중 한 부분이 TEM에 의한 단면 화상에서 원주상 구조를 형성하였음을 나타내는 것이다. 금속의 조성비는 Fe, Al, 및 Co의 총 물량을 1로 표준화하였을 때의 값을 나타낸다.

[0157] (비교예 1 내지 11)

[0158] 표 1에 나타낸 제조예 1, 3, 5, 및 10 내지 15의 전구체 용액 및 표 2에 나타낸 기관 A 및 B를 사용하여 실시예 1과 유사하게 비교용 금속 산화물 박막을 형성하였다. 결정화 분위기 및 결정화 온도를 표 1에 기재된 바와 같이 적절하게 변화시켰다.

[0159] XRD 측정에서는 비교예 1 및 2의 금속 산화물 박막이 각각 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조를 갖지만 정방정 구조는 갖지 않는 페로브스카이트형 금속 산화물인 것으로 나타났다.

[0160] 비교예 3 및 4의 금속 산화물 박막은 각각 선택적으로 (001) 배향된 정방정 구조를 갖지만 능면체정 구조는 갖지 않는 페로브스카이트형 구조 금속 산화물이었다. 비교예 4의 샘플에서는, 비-페로브스카이트형 결정의 불순물 상이 혼합되었다.

[0161] 비교예 5 및 6의 XRD 측정 결과에서는, 불순물 상의 양이 매우 많아서 더이상 페로브스카이트 결정 구조가 지배적이라고 간주할 수 없었다. 페로브스카이트 골격으로 Co가 도입되었다는 피크 변위는 관찰되지 않았다.

[0162] 비교예 7 및 8은, 면내 격자 파라미터가 표면에서 0.390nm인 기관 D를 사용하여 제조된 금속 산화물 박막을 제공하는 것이다. 각각의 박막은 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조를 갖지만 정방정 구조는 갖지 않는 페로브스카이트형 금속 산화물이었다.

[0163] 비교예 9는 통상의 공기 분위기 하에 430℃에서의 결정화에 의해 얻어진 필름을 제공하는 것이고, 비교예 10은 과량의 질소 분위기 하에 430℃에서의 결정화에 의해 얻어진 필름을 제공하는 것이다. XRD 측정에서는, 비-페로브스카이트형 결정의 불순물 상이 주요 상(main phase)인 것으로 나타났고, 페로브스카이트형 구조에 기인하

는 피크의 분석은 어려웠다.

[0164] 비교예 11은 오존 성분을 함유하는 과량의 산소 분위기 하에 550℃에서의 결정화에 의해 얻어진 필름을 제공하는 것이다. XRD 측정에서는, 필름이 선택적으로 (100) 배향된 능면체정 구조를 갖지만 비-페로브스카이트형 결정의 불순물 상을 다량 갖는 것으로 나타났다.

[0165] 상기 비교예 중, 주요 상이 페로브스카이트형 금속 산화물인 것으로 추정되는 비교예 1 내지 4, 7, 8, 및 11의 필름을 실시예 1 내지 13과 유사하게 구조 및 조성에 대해 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 3

[0166]

	전구체 용액	기관	코팅	분위기	결정화 온도
실시예 1	제조예 1	A	20층	오존-함유 산소	430℃
실시예 2	제조예 2	A	20층	오존-함유 산소	430℃
실시예 3	제조예 3	A	20층	오존-함유 산소	430℃
실시예 4	제조예 4	A	20층	오존-함유 산소	430℃
실시예 5	제조예 5	A	20층	오존-함유 산소	430℃
실시예 6	제조예 6	A	13층	오존-함유 산소	420℃
실시예 7	제조예 7	A	13층	오존-함유 산소	420℃
실시예 8	제조예 8	A	13층	오존-함유 산소	420℃
실시예 9	제조예 9	A	13층	오존-함유 산소	420℃
실시예 10	제조예 1	B	5층	오존-함유 산소	430℃
실시예 11	제조예 5	B	5층	오존-함유 산소	430℃
실시예 12	제조예 3	C	35층	오존-함유 산소	430℃
실시예 13	제조예 3	A	20층	산소 유동	430℃
비교예 1	제조예 10	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 2	제조예 11	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 3	제조예 12	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 4	제조예 13	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 5	제조예 14	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 6	제조예 15	A	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 7	제조예 1	D	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 8	제조예 5	D	20층	오존-함유 산소	430℃
비교예 9	제조예 3	A	20층	공기	430℃
비교예 10	제조예 3	A	20층	질소 유동	430℃
비교예 11	제조예 3	A	20층	오존-함유 산소	550℃

표 4

	능면제정	정방정 c/a	원주상 구조	두께 (nm)	Bi (mol)	Fe (mol)	Al (mol)	Co (mol)	25y+2	Rq/nm
실시에 1	OK	1.214	OK	400	1.00	0.95	0.00	0.05	3.25	1.79
실시에 2	OK	1.214	OK	400	1.00	0.92	0.00	0.08	4.00	1.98
실시에 3	OK	1.212	OK	400	1.00	0.90	0.00	0.10	4.50	2.03
실시에 4	OK	1.211	OK	420	1.00	0.88	0.00	0.12	5.00	2.08
실시에 5	OK	1.210	OK	430	1.00	0.85	0.00	0.15	5.75	2.88
실시에 6	OK	1.258	OK	240	1.05	0.00	0.95	0.05	3.25	2.33
실시에 7	OK	1.253	OK	260	1.05	0.00	0.90	0.10	4.50	3.11
실시에 8	OK	1.233	OK	260	1.05	0.00	0.85	0.15	5.75	3.98
실시에 9	OK	1.216	OK	220	1.03	0.45	0.45	0.10	4.50	3.21
실시에 10	OK	1.160	OK	100	0.98	0.95	0.00	0.05	3.25	1.66
실시에 11	OK	1.154	OK	110	0.99	0.85	0.00	0.15	5.75	2.25
실시에 12	OK	1.215	OK	750	1.01	0.90	0.00	0.10	4.50	4.45
실시에 13	OK	1.212	OK	440	1.02	0.90	0.00	0.10	4.50	3.75
비교예 1	OK	NG	NG	400	1.00	1.00	0.00	0.00	2.00	1.71
비교예 2	OK	NG	NG	400	1.00	0.97	0.00	0.03	2.75	1.72
비교예 3	NG	1.241	NG	450	1.00	0.80	0.00	0.20	7.00	3.85
비교예 4	NG	1.235	NG	520	1.00	0.70	0.00	0.30	9.50	15.5
비교예 7	OK	NG	NG	390	1.01	0.95	0.00	0.05	3.25	1.85
비교예 8	OK	NG	NG	400	1.01	0.85	0.00	0.15	5.75	3.22
비교예 11	OK	NG	NG	500	0.94	0.90	0.00	0.10	4.50	21.5

[0167]

[0168]

(실시에 1 내지 5, 7, 및 13으로부터의 소자 제조)

[0169]

실시에 1 내지 5, 7, 및 13의 압전 박막의 각 표면 상에 직경이 120 μ m인 백금 전극을 스퍼터링 필름-형성 방법에 의해 제공하여, 본 발명에 따른 압전 소자를 제조하였다.

[0170]

(실시에 12의 소자 제조)

[0171]

실시에 12의 압전 박막의 표면 단부에 스퍼터링 필름-형성 방법에 의해 한 쌍의 백금 전극을 제공하여, 본 발명에 따른 도 6에 나타낸 바와 같은 압전 소자를 제조하였다. 도 6의 참조번호는 도 1 및 도 2b에서의 참조번호와 동일하다. 각각의 전극을 0.25mm \times 1.5mm의 직사각형 전극으로 패턴화하고, 전극간 거리를 5mm로 하였다.

[0172]

(비교예 2, 3, 7, 및 8로부터의 소자 제조)

[0173]

실시에 2, 3, 7, 및 8의 금속 산화물 박막의 각 표면 상에 직경이 120 μ m인 백금 전극을 스퍼터링 필름-형성 방

법에 의해 제공하여, 비교용 소자를 제조하였다.

[0174] (전기적 측정에 의한 평가)

[0175] 실시예 1 내지 5, 7, 및 13의 압전 소자 및 비교예 2, 3, 7, 및 8의 소자에 대해 전기적 측정을 수행하였다.

[0176] 각각의 소자를 실온 (25℃)에서 압전 소자의 특징을 나타내는 값, 예를 들어, 누출 전류, P-E 히스테리시스, 및 압전 상수에 대해 측정하였다. P-E 히스테리시스 및 압전 상수에 대한 측정 결과를 표 5에 나타내었다.

[0177] 전극 사이에 샌드위치삽입된 박막의 두께 당 인가 전압이 $\pm 2,000\text{kV/cm}$ 가 되는 범위에서 누출 전류를 측정하고, 최대 누출 전류를 기록함으로써, 누출 전류를 결정하였다. 실시예 1 내지 5, 7, 및 13의 압전 소자 및 비교예 2, 3, 7, 및 8의 소자 모두 최대 누출 전류가 10mA/cm^2 이하로 우수한 절연성을 나타내었다.

[0178] 표적 소자가 실온에서 강유전성 및 절연성을 갖는지의 여부를 결정하기 위해 P-E 히스테리시스 측정을 수행하였다. 강유전성을 갖는 재료는 압전성을 갖는다. 구체적으로, 본 발명에 따른 압전 소자 또는 비교용 소자에, 위상을 양음으로 변화시키면서 $\pm 700\text{kV/cm}$ 의 최대값을 갖는 외부 전기장을 인가하고, 이 때 자발적 분극의 히스테리시스를 관찰하였다. 표 5에서 "OK" 표시는 자발적 분극이 반전되는 강유전체 특유의 히스테리시스 곡선이 관찰되었음을 나타내는 것이다. "NG" 표시는 불량한 절연성으로 인해 강유전체 곡선이 관찰되지 않았음을, 또는 절연성은 우수하지만 상유전체(paraelectrics)의 경우에서와 같이 자발적 분극의 반전이 관찰되지 않았음을 나타내는 것이다.

[0179] 변위 검출기로서의 원자간력 현미경(AFM)을 사용한 실온 압전 상수 (d_{33} 상수) 측정에 의해 압전 상수를 측정하였다. 즉, AFM을 사용하여 전극 사이에 샌드위치삽입된 박막의 두께 당 인가 전압이 $\pm 1500\text{kV/cm}$ 가 되는 범위에서 압전 재료의 변형을 관찰하였다. 일반적으로, 얻어지는 변형 곡선은 닫힌 버터플라이형 곡선이다. 곡선의 기울기를 직선 근사시켜 표 5에 나타난 압전 상수를 계산하였다. 이러한 기술은 당업계에 널리 공지되어 있는 계산 방법이다. "NG" 표시는 소자의 낮은 압전성으로 인해 압전 상수가 계산될 수 없음을 나타내는 것이다.

표 5

	강유전성	압전 상수 d_{33} (pm/V)
실시예 1	OK	80
실시예 2	OK	95
실시예 3	OK	115
실시예 4	OK	85
실시예 5	OK	80
실시예 7	OK	95
실시예 11	OK	75
실시예 13	OK	90
비교예 2	OK	30
비교예 3	NG	NG
비교예 7	OK	45
비교예 8	OK	50

[0180]

[0181] 표 5로부터, 본 발명에 따른 압전 소자는 각각 실온 영역에서 강유전성 및 압전성을 나타내었다. 비교예 2, 7, 및 8의 소자 또한 강유전성 및 압전성을 나타내었으나, 비교예 3의 단지 정방정 구조만을 갖는 소자는 불량한 강유전성 및 불량한 압전성을 나타내었다. 또한, 단지 능면체정 구조만을 갖는 비교예 2, 7, 및 8에서는 Co 함량 증가에 따라 압전 상수가 점차 증가하였으나, 본 발명에 따른 압전 소자에서는 정방정 구조와의 혼합 효과로 인해 압전 상수가 급격히 증가하는 경향이 있었다.

[0182] 비교예 1의 제조 방법은 문헌 ["Science", 2009, vol. 326, pp. 977 to 980]에 기재된 BFO 박막의 제조 방법과 유사하지만, 유사-정방정 구조의 존재는 나타나지 않았다는 점에 유의한다.

[0183] 실시예 12의 압전 소자에, 한 쌍의 전극 사이에 $\pm 10\text{ V}$ 의 교번 전압을 인가하였을 때, 전극 사이에 노출된 압전 박막의 표면에서 진동파가 발생한 것을 확인하였다.

[0184] (실시예 5 및 비교예 1의 압전 박막의 자화 측정)

[0185] 실시예 5 및 비교예 1의 압전 박막에 대해 자화 측정을 수행하였다. 실온 (300 K) 및 저온 (20 K)의 두가지 수

준의 측정 온도에서 자화 측정 및 분석을 위한 고분해능 SQUID (초전도 양자 간섭 장치) 자기계를 사용하였다. 측정 결과를 도 5에 나타내었다.

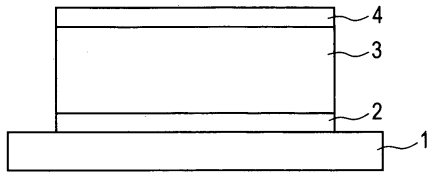
- [0186] ± 15 kOe (킬로에르스텝)의 외부 자계가 인가된 실시예 5의 압전 박막의 자화를 측정하였을 때, 실온에서도 강자성체 거동이 관찰되었다. 저온에서는, 강자성체 거동이 보다 명확하였고, 외부 자계 없이도 잔류 자화가 관찰되었다. 따라서, 실시예 5의 압전 박막은 상기 언급된 강유전성에 추가로 강자성을 갖는 다강체 재료인 것으로 나타났다.
- [0187] 반면, 다강성을 갖는 BiFeO₃ 박막인 비교예 1의 금속 산화물 박막은 저온 측정에서 실시예 5에서와 같이 강자성체 거동을 대부분 나타내지 않았다. 도시하지는 않았으나, 실온 측정에서도 자화 거동이 관찰되지 않았다.
- [0188] 도 5에 실시예 5 및 비교예 1의 박막에 대한 면내 자화 측정 결과를 나타내었으나, 면간 측정에서도 유사한 자화 거동 및 필적하는 수준의 자화가 관찰되었다는 점에 유의한다.
- [0189] (실시예 3의 액체 토출 헤드 및 초음파 모터)
- [0190] 실시예 3에서와 동일한 압전 박막을 사용하여, 각각 도 2a와 도 2b 및 도 3a와 도 3b에 나타낸 액체 토출 헤드 및 초음파 모터를 제조하였다. 액체 토출 헤드에서는, 입력 전기 신호에 따르는 잉크의 토출이 확인되었다. 초음파 모터에서는, 인가된 교번 전압에 따른 모터의 회전 거동이 확인되었다.
- [0191] 본 발명에 따라, 높은 압전성을 갖는 압전 박막이 제공될 수 있다. 또한, 본 발명은, 상기 언급된 압전 박막을 포함하는 압전 소자, 압전 소자의 제조 방법, 액체 토출 헤드, 및 초음파 모터를 제공할 수 있다.
- [0192] 본 발명에 따른 압전 박막은 또한 MEMS 기술에 적용 가능하고, 강유전체 메모리, 강유전체 센서, 및 압전 트랜스듀서 등의 많은 강유전체 재료 및 압전 박막을 사용하는 기구에 어려움 없이 사용할 수 있다.
- [0193] 본 발명을 예시적 실시형태를 참조로 하여 설명하였지만, 본 발명은 개시된 예시적 실시형태로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 모든 이러한 변형 및 등가의 구조 및 기능을 포함하도록 가장 광범위한 해석을 따라야 한다.
- [0194] 본원은, 그 전체가 본원에 참고로 도입되는 2010년 3월 2일자로 출원된 일본 특허 출원 제2010-045907호의 이익을 청구한다.

부호의 설명

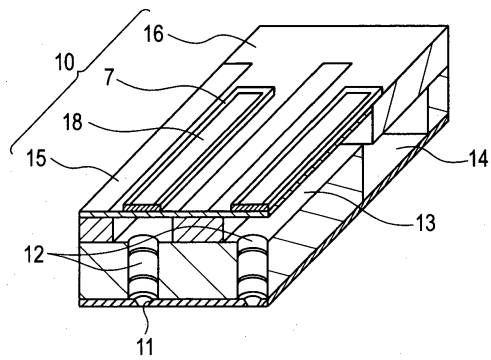
- [0195]
- | | |
|------------|-------|
| 1 | 기판 |
| 2, 16 | 하부 전극 |
| 3 | 압전 박막 |
| 4, 18 | 상부 전극 |
| 6 | 제1 전극 |
| 7 | 압전 박막 |
| 8 | 제2 전극 |
| 10, 22, 63 | 압전 소자 |
| 11 | 토출구 |
| 24 | 트랜스듀서 |
| 61 | 트랜스듀서 |
| 62 | 로터 |
| 301 | 제1 영역 |
| 302 | 제2 영역 |

도면

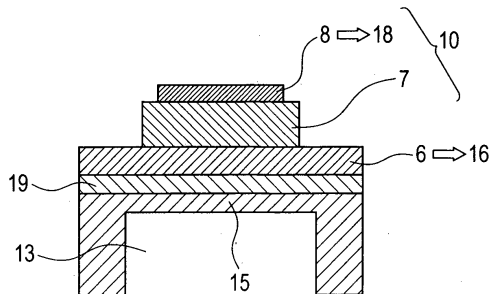
도면1



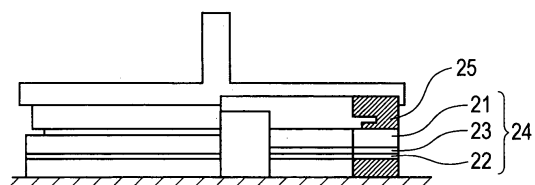
도면2a



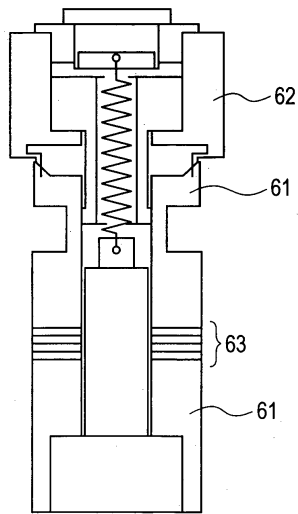
도면2b



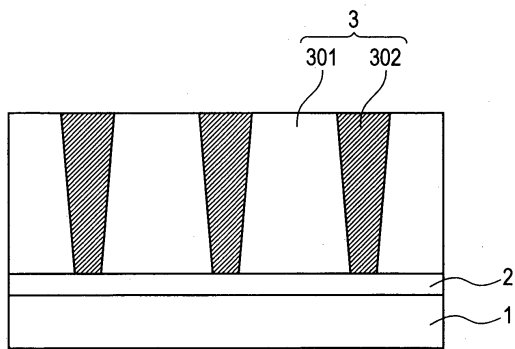
도면3a



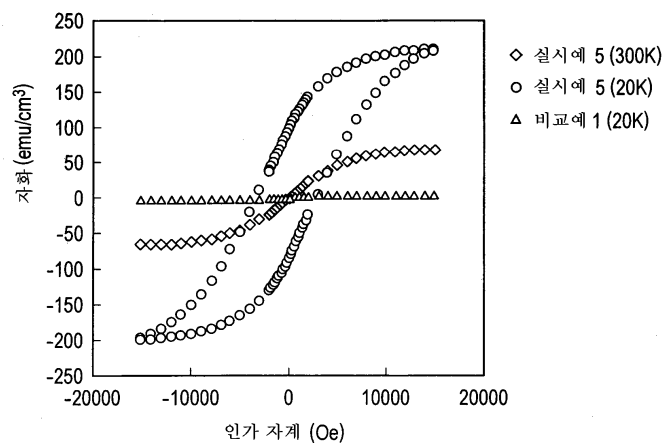
도면3b



도면4



도면5



도면6

