

Screen Printing법을 이용한 압전 후막의 제조 및 특성연구

Fabrication and Characterization of piezoelectric thick films prepared by Screen Printing Method

김상중*, 최형욱*, 백동수**, 최지원***, 윤석진***, 김현재***
(S. J. KIM*, H. W. CHOI*, D. S. PAIK**, J. W. CHOI***, S. J. YOON***, and H. J. KIM***)

Abstract

Characteristics of piezoelectric thick films prepared by screen printing method were investigated. The piezoelectric thick films were printed using $Pb(Mg,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$ system. The lower electrodes were coated with various thickness of Ag-Pd by screen printing to investigate the effect as a diffusion barrier and deposited with Pt by sputtering on Ag-Pd. The ceramic paste was prepared by mixing powder and binder with various ratios using three roll miller. The fabricated thick films were burned out at $650^\circ C$ and sintered at $950^\circ C$ in the O_2 condition for each 20, 60min after printing with 350mesh screen. The thickness of piezoelectric thick film was $15\sim 20 \mu m$ and the Ag-Pd electrode acted as a diffusion barrier above $3 \mu m$ thickness. When the lower electrode Ag-Pd was $6 \mu m$ and the piezoelectric thick films were sintered by 2nd step ($650^\circ C/20min$ and $950^\circ C/1h$) using paste mixed $Pb(Mg,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3 + MnO_2 + Bi_2O_3 + V_2O_5$ and binder in the ratio of 70:30, the remnant polarization of thick film was $9.1 \mu C/cm^2$.

Key Words : Screen printing method, Piezoelectric thick films, Remnant polarization

1. 서 론

후막재료 기술은 박막기술에 비해 경제적이고 신뢰성이 높고 경박단소의 부품을 제작할 수 있어 전자산업 부분에서 그 응용범위가 확대되고 있다.

스크린 프린팅에 의한 후막 공정에서는 페이스트의 점도를 분말과 바인더의 양을 통해 조절해야 하고 건조와 소성 그리고 프린팅에 있어서 스크린 변수 [1~3]와 기계적 변수 등을 고려하여야 한다. 스크린 변수에는 mesh의 재질과 크기, 장력, emulsion type, 두께 그리고 패턴의 방향등이 있고 기계적 변수에는 스퀴즈의 강도, 누르는 힘, 속도와 페이스트의 양 등이 있다.

후막 재료는 유기 바인더를 사용하여 용매에 용해된 후 점성을 부여하여 특정한 점성을 갖도록 조절하여야 한다.

후막 제조 방법에는 screen printing method[4], sol-gel[5], jet printing system[6], tape casting 등이 있으며 응용분야와 목적 등에 따라 적절한 제조 방법을 선택하여야 할 것이다. 현재 스크린 프린팅 법은 저가에 대량생산 공정이 가능한 압전후막의 개발이 가능할 뿐만 아니라 균일하고 해상도 높은 후막의 제조가 가능하여 실리콘 소자와 집적이 가능하다는 사실이 밝혀졌다. 따라서 실리콘 기판을 사용 시 고온에서 열처리 할 경우 실리콘의 확산을 방지하기 위해 열 산화된 SiO_2 를 완충 층으로 사용하나 이 위에 하부전극인 Pt 증착이 용이하지 않을뿐만 아니라 고온에서 확산 방지 막으로의 역할이 충분치 못하므로 Ti, Cr 등의 층을 형성한 후 Pt 전극을 증착시켜

* : 경원대학교 전기전자공학과

** : 한국요업기술원

*** : 한국과학기술연구원 박막기술센터

후막을 프린팅하는 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 저비용 대량생산이 가능한 스크린 프린팅법을 이용하였으며, SiO₂와 Pt 사이의 완충 층 및 확산 방지 층으로 Ag-Pd를 사용하여 PMN-PZT계 후막을 제조하였으며, 제조된 후막의 전기적 특성과 구조적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

후막제조를 위해 사용된 조성은 높은 압전상수 ($d_{33} \sim 300 \text{pC/N}$)와 기계적 품질계수 ($Q_m \sim 1800$)를 갖는 $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ (이하 PMN-PZT)이며, 이들 압전 조성은 산화물 혼합법에 의해 제조되었으며, 최종적인 세라믹 분말은 perovskite 상 형성을 위해 850°C에서 2시간 동안 하소 후 재분쇄 과정을 거쳐 준비되었다. 세라믹 페이스트 제조를 위해 사용된 유기 바인더는 BN-75001 (Ferro Co., USA) 이었으며, 후막의 치밀화를 향상시키기 위해 각 세라믹 분말은 혼합이 가능한 범위에서 최대로 고상 분말의 양을 증가시켜, 분말 대 바인더의 질량 비율을 PMN-PZT에서 각각 80:20, 70:30의 페이스트를 제조하였다. 이때 혼합 및 분산은 three roll miller를 이용하였다.

기판은 마이크로 펌프의 제작을 고려하여 1.2 μm SiO₂/(100) Si를 사용하였으며 하부전극으로는 페이스트형 Ag-Pd를 1100°C에서 2시간 동안 소결하여 제작하였다. 프린팅에 사용된 스크린은 325 mesh 스테인레스 스틸이었다. 전극은 1회 스크린 프린팅 하였을 때 소결 후 약 2 μm 의 두께를 나타내었으며, 각 기판에 1~3회 프린팅한 세종류 기판을 준비하였다. Ag-Pd층 위에 백금을 스퍼터링으로 증착하고 세라믹 페이스트의 프린팅은 2회 수행하였으며, 이때의 건조 조건은 150°C에서 10분 동안이었다. 최종 소결온도는 650~950°C 범위에서 20~60분 동안 O₂ 분위기에서 insertion법으로 열처리 하였다. 소결 후 시편의 두께는 PMN-PZT에서 약 15~20 μm 였다. 전기적 특성 측정용 상부전극은 백금을 스퍼터링으로 증착하였고, Radiant RT66A를 이용하여 이력 특성을 측정하고, SEM으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결 온도에 따른 PMN-PZT 후막의 X선 회절 분석 결과이다. (a)에서와 같이 650°C에서 열처리 후 850°C에서 소결된 시편은 소결온도가 낮아 단

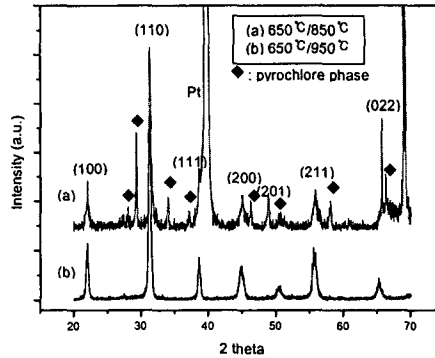


그림 1 소결온도에 따른 PMN-PZT 후막의 X선 회절 분석 결과

일상의 페로브스카이트상을 형성하지 못하고 많은 이차상들을 포함하고 있으나 (b)와 같이 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결된 시편은 단일상의 페로브스카이트상을 형성하였다.

그림 2는 소결 온도 및 열처리 조건에 따른 PMN-PZT 후막의 이력 특성을 나타낸 그림이다. (a)는 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결된 시편이며, (b)는 950°C에서 전열처리 공정 없이 증착된 시편이다. 그림에 나타난바와 같이 (a)의 잔류분극 값이 (b)보다 우수하였다. 이는 미세구조를 확인한 결과 전열처리를 하지 않은 시편에는 유기물이 다소 남아있기 때문으로 사료된다. (c)는 650°C에서 열처리 후 850°C에서 소결된 시편으로 매우 낮은 잔류분극 값을 갖는데 이는 그림 1의 (b)에서 확인했듯이

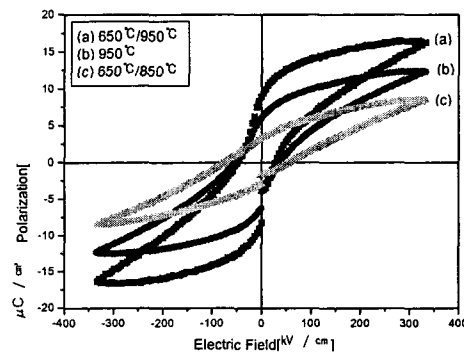


그림 2 소결온도에 따른 이력곡선

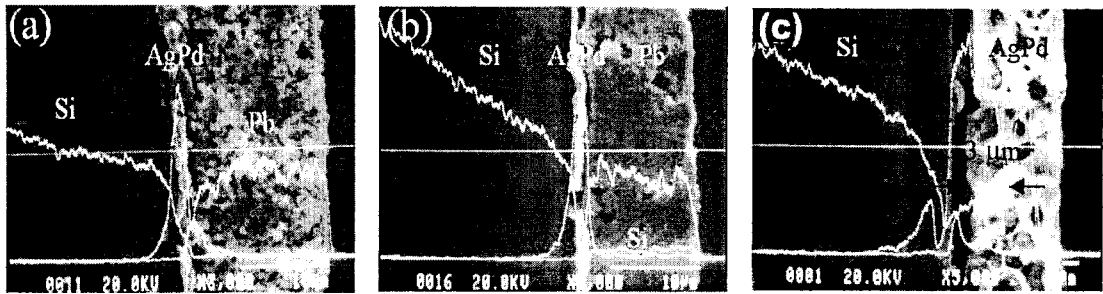


그림 3 다양한 조건에서 제작된 후막의 line scan 분석;

- (a) 2 μm Ag-Pd/1.2 μm SiO₂/Si 기판 위에 850°C에서 소결된 PMN-PZT 후막
- (b) 2 μm AgPd/1.2 μm SiO₂/Si 기판 위에 950°C에서 소결된 PMN-PZT 후막
- (c) 6 μm AgPd/1.2 μm SiO₂/Si 기판 위에 950°C에서 소결된 PMN-PZT 후막

후막이 소결온도가 너무 낮아 단일상의 페로브스카이트 상을 형성하지 못하고 이차상을 다수 포함하기 때문이다.

실리콘 기판은 약 900°C 이상에서 쉽게 확산을 일으켜 상부에 형성된 전극 및 세라믹 후막에 영향을 미친다. 따라서 이를 방지하기 위해 12,000Å의 SiO₂ 층을 형성하여 주었으나 실리콘이 이 방지막을 침투하여 하부전극 및 세라믹 후막에 영향을 미치므로 SiO₂와 Pt에 모두 결합력이 우수한 Ag-Pd를 완충층으로 사용하였다. 실리콘의 확산에 의해 하부전극으로 쓰인 Ag-Pd층과 후막에 미치는 영향을 알아보기 위해 그림 3에 나타난 것과 같이 다양한 두께의 Ag-Pd 전극 위에 후막을 형성시킨 후, EPMA에 의해 Line scanning을 통한 성분 분석을 수행하였다. 그림 3의 (a)에 나타난 바와 같이 2 μm Ag-Pd/1.2 μm SiO₂/Si 기판 위에 850°C에서 소결된 PMN-PZT 후막의 경우는 상대적으로 낮은 온도로 인해 실리콘의 침입이 극히 적은 것으로 나타났으나, 소결온도가 너무 낮아 단일상의 페로브스카이트 상을 형성하지 못한다. (b)는 2 μm Ag-Pd 위에서 스크린 프린팅하여 950°C에서 소결된 후막은 상당량의 실리콘이 후막의 전부분에 확산되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 그림 3의 (a), (b)의 기판 구조로는 실리콘 기판과 Pb계 후막사이의 상호 반응에 의해 치밀한 구조의 후막형성이 어려운 것으로 생각된다. 실제로 실리콘 및 SiO₂는 950°C 이내의 온도에서 상당히 안정된 재료이나, Pb 성분과 실리콘은 비교적 낮은 온도에서도 매우 잘 반응하는 물질이며 고온 열처리 과정에서 실리콘 기판이 휘어지게 됨에

따라 위에 증착되어 있는 물질이 쉽게 실리콘 쪽으로 끌려 들어가게 되고, 그 빈자리를 실리콘이 올라오게 되어 실리콘과 Pb의 높은 반응성 때문에 미량의 실리콘이라도 쉽게 후막전체에 확산되는 것으로 보인다. 그림 3의 (c)에 나타난 바와 같이 실리콘의 확산을 억제시킬 수 있는 방안으로 Ag-Pd 하부전극의 두께를 6 μm 로 증가시켜 PMN-PZT 후막을 형성한 결과 Ag-Pd층으로 실리콘의 침입은 약 3 μm 정도 인 것으로 나타났다. 따라서 3 μm 이상의 Ag-Pd를 하부전극으로 사용하는 동시에 buffer 층으로 사용시, 상호 확산거리 증가에 따른 반응을 크게 감소시킬 수 있다는 사실을 알았다.

위의 결과로부터 하부전극 Ag-Pd를 1.2 μm SiO₂/Si위에 각각 2 μm 와 6 μm 의 두께로 프린팅하고 PMN-PZT 후막을 프린팅 하여 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결한 PMN-PZT 후막의 이력곡선을 그림 3에 나타내었다. Ag-Pd층의 두께증가로 인한 실리콘의 확산억제로 인하여 Ag-Pd를 2 μm 로 프린팅한 후막에서의 이력특성보다 6 μm 로 프린팅한 후막에서의 이력특성이 우수함을 알 수 있다. 6 μm 두께의 Ag-Pd 위에 형성되어 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결된 PMN-PZT 후막의 잔류분극 값은 9.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 스크린 프린팅에 의해 PMN-PZT 압전 후막을 SiO₂/Si 기판에 형성된 Pt/Ag-Pd 전극 위에 제조하였다. 소결온도가 950°C 이상에서는 단일상의 페로브스카이트 상이 형성되었으며, 3 μm 이

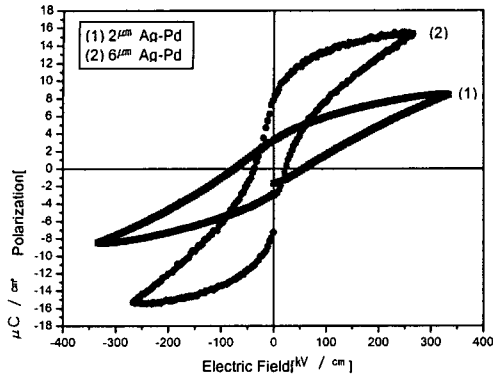


그림 4 1.2 μm SiO_2/Si 위에 Ag-Pd 전극의 두께별 이력곡선(PMN-PZT)

상의 두께를 갖는 Ag-Pd를 하부전극으로 사용하는 동시에 buffer 층으로 사용시, 상호 확산거리 증가에 따른 반응을 크게 감소시킬 수 있었다. Ag-Pd 하부 전극의 두께가 약 6 μm 이고, PMN-PZT + MnO_2 + Bi_2O_3 + V_2O_5 를 바인더와 70/30의 비율로 혼합한 페이스트를 사용하여, 650 $^\circ\text{C}$ /20min, 950 $^\circ\text{C}$ /1h 동안 2단계 소결했을 때, 잔류분극 값이 9.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 결과를 얻었다.

References

- [1] R. E. Trease, R. L. Dietz, "Rheology of Pastes in Thick-Film Printing" SOLID STATE TECHNOLOGY/January 1972.
- [2] L. F. Miller, "Screenability and Rheology" SOLID STATE TECHNOLOGY/October 1974
- [3] S. EGUSA, N. IWASAWA, "Piezoelectric paints ; preparation and application as built-in vibration sensors of structural materials" Journal of Materials Science 28 (1993)
- [4] L. F. Miller, "Paste Transfer in the Screening Process," S.A.E. Microelectronic Packaging and Interconnection Conference, Palo Alto(1969).
- [5] S. T. Kim, J. W. Kim, S. W. Jung, J. S. Shin, W. J. Lee and S. T. Ahn, Materials Chemistry and Physics, Volume 45, Issue 2, August 1996, pp 155-158.

[6] Hideo Adachi, Yoshimi Kuroda, Takuda Imahashi and Kazuhisa Yanagisawa, "Preparation of Piezoelectric Thick Films using a Jet Printing" System Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) pp.1159-1163