Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 1, pp. 30~35, 2004.

스크린 인쇄법에 의해 제조한 PMW-PZT 후막의 특성

손진호*·**·김용범**·천채일***·유광수*·김태송**·†
*서울립대학교 재료공학과
**한국과학기술연구원 마이크로시스템연구센터
***호서대학교 신소재공학과
(2003년 8월 2일 접수; 2003년 12월 12일 승인)

Characterization of PMW-PZT Thick Films Prepared by Screen Printing Method

Jin Ho Son*·, Yong Bum Kim,** Chae Il Cheon,*** Kwang Soo Yoo,* and Tae Song Kim**·†**
*Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
**Microsystem Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
***Department of Materials and Mechanical Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea
(Received August 2, 2003; Accepted December 12, 2003)

초 록

스크린 인쇄법 및 PZT sol 처리의 복합공정을 적용하여 30 μm 두께의 PMW-PZT 후막을 $Pt/TiO_2/SiN_x/Si$ 기판위에 제작하였다. 그 결과 PZT sol 처리 횟수가 증가함에 따라 후막의 소결 밀도가 증가하고 전기적, 압전 특성의 증진되는 것을 관찰할 수 있었다. 800°C에서 소결한 10회 sol 처리한 PMW-PZT 후막은 745의 유전상수 및 155 pC/N의 d_{33} 값을 나타내었다.

ABSTRACT

PMW-PZT thick films of about 30 μm thickness were fabricated on $Pt/TiO_2/SiN_x/Si$ substrate by the hybrid method of screen printing and PZT sol application. With the increase of the number of the sol application times, the sintered density and electrical properties of PMW-PZT thick films were evidently increased. For the PMW-PZT thick film with PZT sol application of 10-times, the dielectric constant (ε_r) was 745 at the frequency of 100 kHz and the piezoelectric coefficient (d_{33}) was 155 pC/N at the applied pressure of 1 atm.

Key words : PMW-PZT, Piezoelectric, Thick film, Screen printing, PZT sol application

1. 서 론

현재 압전 응용 분야의 세계적인 추세는 고정밀, 고출력, 연속제어, 초소형 및 대형화로 나아가고 있다. 이에 적합한 적층형 액츄에이터에 대한 압전 분말은 전왜 및 압전 재료의 복합화로 연구되어 가고 있으며 이에 대한 paste제어 기술 및 환경친화적연구, 나노 분말을 이용한 소성기술 고도화가 진행되고 있다. 이러한 추세에 맞춰 $Pb(Zr,Ti)O_3$(이하 PZT)는 우수한 압전 및 역압전 특성에 의해 이를 이용한 MEMS 소자로의 응용을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이를 이용한 생산 공정으로는 압전 분말을 성형, 소결한 후 다른 부품과 결합하여 사용하는 공정과 압전 적층소자를 제작하는 공정으로 나눌 수 있다. 테이프에 원하는 전극형상을 프린팅하고 적층한 후 탈지 및 소성공정을 통하여 적층형상의 소자를 완성한다. 이러한 적층 소자제조 공정에서 적층공정의 양산성이나 신뢰도를 향상시키기위해서는 우수한 설비 뿐만 아니라 양질의 paste를 제조하는 것이 가장 중요한 기술이다. 분산제, 결합제, 가소제, 소포제, 계면활성제등 유기물의 적절한 배합을 통해서 paste의 특성이 제어되고 이 분야에 대한 연구가 계속되고 있다. 실제 MEMS 소자에 PZT 압전체를 적용하기 위한 공정을 살펴보면 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있는데, 첫 번째는 미세패턴이 가능한 박막(>수μm)공정을 적용하는 방법이며, 두 번째는 bulk 형태의 얇은(~100 μm) 편판을 glue 등을 이용하여 접착하는 방법, 세 번째는 후막(5~100 μm)공정을 적용하는 방법이다. 박막 공정은 주로 기존의 강유전체 메모리 연구를 통해 매우 다양하게 개발되어 있어 Si 기판을 이용한 MEMS 공정에 쉽게 적용할 수 있으며 매우 미세한 패턴 형성이 가능하다는 등의 장점을 가지고 있으나, 형성할 수 있는 압전체 두께에 한계가 있기 때문에 구현할 수 있는 변형력은 낮게 된다. 큰 변형력이 요구되는 MEMS 소자에서는 보다 두꺼운 압전체의 형성이 요구된다. 이에 따라 기계적으로 가공된 bulk 형태의 얇은 압전체 편판을 glue 등

†Corresponding author : Tae Song Kim
E-mail : tskim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5564 Fax : +82-2-958-6910

을 이용하여 소자에 직접 접착하여 이러한 특성을 구현하기도 하는데, bulk 시편을 이용함으로서 매우 안정적인 특성을 구현할 수 있으나, 기계적 가공만으로는 형태 및 미세 패턴의 구현에는 한계가 있게 된다. 따라서 MEMS 공정에서 보다 두꺼우면서 패턴 형성이 자유로운 후막공정의 적용이 필요하게 된다. 그런데, 비록 후막공정 기술이 매우 전통적인 공정 기술임에도 불구하고, MEMS 공정에서 주로 적용되는 Si 기판상의 압전후막 공정기술은 근래에 적용하기 시작한 초기 단계이며[1-3] 아직까지 기술적으로 확립되어야 할 많은 문제점이 존재한다.

스크린 인쇄법을 이용한 압전 후막 제조는 비교적 공정이 용이하고, 비용이 저렴하며, MEMS 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 사진공정 없이 소자 및 소자 어레이를 제조할 수 있는 등의 장점을 가지고 있어 MEMS 소자에 대한 응용이 기대되고 있다. 그러나 스크린 인쇄법을 포함하여 roll coating법, tape casting법, 닥터 블레이드법 및 gas jet 인쇄법 등의 분말을 출발물질로 하는 통상적인 압전후막 제조법은 소결공정과 같은 고온 열처리(통상 800°C 이상) 공정이 필수적이며, 이에 따라 Si 기판과 후막의 반응이 일반적으로 대두되며, 또한 소결된 압전후막은 bulk와 달리 낮은 소결밀도를 나타나는 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 원인에 의해 제조된 압전후막의 전기적 성질 및 기계적 성질은 같은 조성의 박막 및 bulk에 비해 크게 떨어진다.

이러한 점을 개선하기 위해 실시한 본 연구의 선행연구에서, 통상의 스크린 인쇄법과 더불어 PZT sol solution을 PZT 후막에 처리하는 공정을 적용함으로서 저온공정에 의해 기판과 PZT 후막과의 반응을 최소화 할 수 있으며, 비교적 높은 소결밀도를 얻음으로서 궁극적으로 PZT 후막의 전기적인 특성을 개선할 수 있음을 보인바 있다.[4-6]

본 연구에서는 스크린 인쇄법을 이용하여 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$-$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$(이하 PMW-PZT) 후막을 형성하고, 또한 PZT sol 처리 공정을 PMW-PZT 후막에 적용하여 제조된 후막의 전기적 특성 및 구조적 특성을 조사하였다. PMW-PZT는 Bulk 특성에서 매우 높은 Q_m(Mechanical Quality Factor) 특성을 나타내는 재료로 조사되었으며, 이를 이용하여 micro-mechanical sensor의 감지물질로서 응용이 예상되는 재료이다. micro-mechanical sensor를 제작하기에 앞서 기초 연구로서 본 연구에서는 스크린 인쇄법 및 PZT sol 처리 공정에 의한 PMW-PZT 후막을 Si 기판 위에 제조하고 다양한 횟수의 sol 처리에 따른 PMW-PZT 후막의 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구의 후막 제조과정을 나타내고 있다. 후막 제조과정은 PMW-PZT 분말합성 및 Paste 제조, 하부

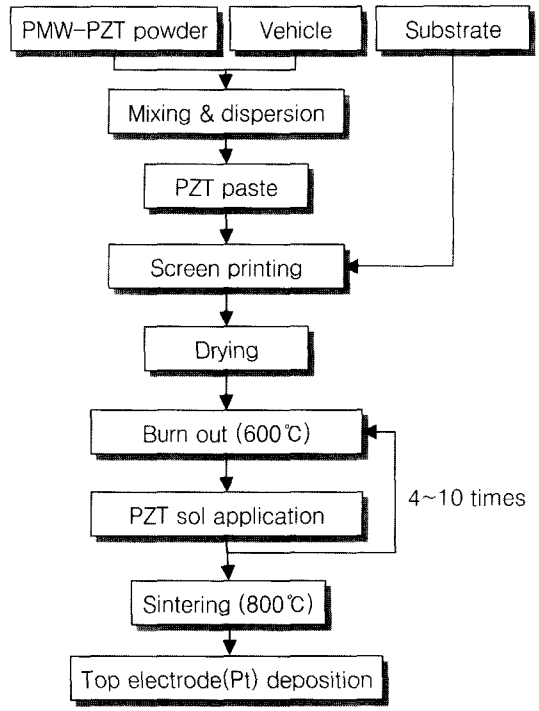

Fig. 1. Flow chart for the preparation of the PMW-PZT thick films.

전극 형성, 스크린 인쇄에 의한 후막형성 및 PZT sol 처리공정, 상부전극 형성으로 진행된다. PZT sol 처리 공정은 낮은 소결온도 및 후막의 소결밀도를 증진시키기 위한 목적으로 채택하였다.

PMW-PZT 분말의 합성은 일반적인 볼밀 공정을 사용하였다. 즉 PMW-PZT를 구성하는 PbO, TiO_2, ZrO_2 등의 금속산화물 등을 ethanol의 liquid media에서 볼밀을 하여 혼합, 분쇄하고 건조한 후 하소하였다. 하소(Calcination)는 800°C에서 3시간 실시하였으며, 이를 다시 attrition milling으로 분쇄, 건조하여 최종적으로 분말을 제조하였다. 이때 0.3~0.6 μm 정도의 분말 평균입도를 얻을 수 있었다. 스크린 인쇄를 위한 PMW-PZT Paste는 자체 제작한 vehicle에 PMW-PZT 분말을 혼합, 분산하여 제작하였다. 제조된 paste의 PZT분말 함량은 78 wt%이다.

기판은 4" Si(100) Wafer를 사용하였으며, 먼저 저응력 SiN_x 막을 1.2 μm 증착하고, r.f. magnetron sputtering법으로 30 nm TiO_2 및 300 nm Pt를 증착하여 하부전극을 형성하였다.

이 위에 PMW-PZT paste를 사용하여 스크린 인쇄법으로 PMW-PZT 후막을 형성하였다. 이때 400 mesh 스크린을 사용하였으며, Micro Tec사(일본)의 MT-320TV 스크린 인쇄기를 사용하였다. 1회 인쇄 후 인쇄층의 leveling을 위해 상온 방치후 80°C 온도로 건조하였으며, 원하는 후막의 두께를 얻기 위해 인쇄 및 건조 과정을 수회 반복 수행하였다. 이후 vehicle의 고형분 유기물를 제거하기 위한

burn-out 과정을 실시하였다. Burn-out 과정을 마친 시편에 PZT sol을 도포 및 함침시키고 다시 burn out시키는 sol 처리 공정을 실시하였다. Sol 처리 횟수에 의한 후막 특성을 관찰하고자 sol 처리 과정을 4~10회 실시하여 각각 시편을 제작하였다. Sol 처리 공정에서 사용한 PZT sol은 diol계 용매를 기본으로 하여 10 mol% 여분의 Pb 첨가 및 1 M 농도의 조건으로 제작하였다. 이후 최종적으로 800°C 및 공기중에서 소결을 실시하였다. 제작된 PMW-PZT 후막의 두께는 대략 30 μm 정도이다.

제조된 PMW-PZT 후막의 전기적 특성을 평가하기 위해 후막 상부에 SUS shadow mask를 이용하여 r.f. magnetron sputtering법으로 원형 dot 형태의 Pt 상부전극을 증착하였다.

제조된 PMW-PZT 후막의 평가는 SEM(Hitachi, S-4200)을 사용하여 후막의 표면 및 단면의 미세구조를 관찰하였으며, HP 4192 LF Impedance Analyzer와 Radiant Technology사의 RT66A High Voltage System을 이용하여 유전상수, 유전 손실 및 P-E 이력특성 측정을 실시하였다. 압전 특성을 평가하기 위해 peumatic loading method[7]에 의한 압전 상수 측정 시스템을 사용하여 d_{33} 값을 측정하였다. 압전 상수 측정을 위해 PMW-PZT 후막을 poling하였으며, 모든 시편에 대해 135°C에서 10 MV/m의 전기장을 15분 동안 인가하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 PMW-PZT paste를 사용하여 스크린 인쇄법에 의해 막을 형성하고 6회 PZT sol 처리를 한 후 800°C에서 10분 소결한 PMW-PZT 후막의 파단면 SEM image이다. 후막과 Si 기판과의 반응이 일어나면 Fig. 2(b)에서와 같이 후막에 유리질 상이 생기며 또한 기판과 후막사이의 기공이 형성되는 것을 볼 수 있으나 Fig. 2(a)에서는 그림에서 알 수 있듯이 PMW-PZT 후막과 Si 기판사이에 어떠한 반응현상도 없이 형성되었음을 보여주고 있다. 본 연구에서 제작된 모든 시편에서 이러한 반응현상은 관찰되지 않고 있다. PMW-PZT 후막과 Si 기판과의 반응현상은 소결온도와 더불어 Si 기판과 PZT후막사이의 중간층 구조에도 영향을 받게 된다. 800°C의 소결조건 및 본 연구에서 적용한 $Pt/TiO_2/SiN_x$ 구조는 이러한 Si 기판과 PZT 후막사이의 반응 억제에 적합하다고 판단할 수 있다.

Fig. 3은 PMW-PZT 후막에 대하여 PZT sol 처리 횟수를 4, 6, 8, 10회한 시편의 표면 SEM 상이다. PZT sol 처리 횟수가 4~8회 증가할수록 PZT 후막의 표면은 거의 4회와 변화 없었으나 10회로 증가하였을 경우 더욱 치밀해져 감을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 sol 처리 횟수가 10회 이상 부터는 내부로 함침 되기 보다는 표면에 쌓

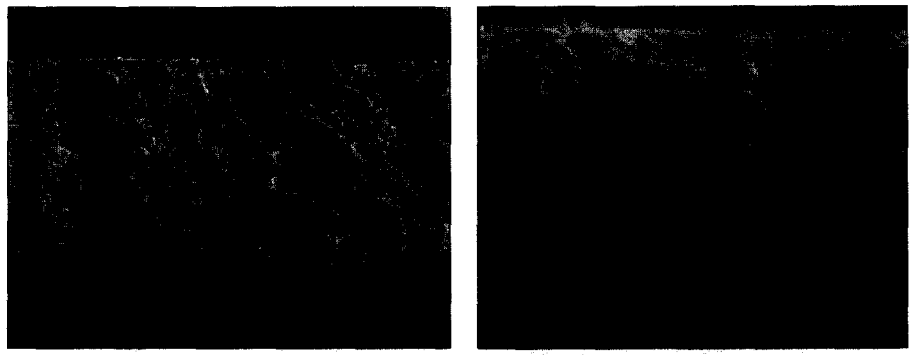

Fig. 2. Cross-sectional morphologies of PZT thick film on $Pt/TiO_2/SiN_x/Si$ sintered at (a) 800°C and (b) 950°C.

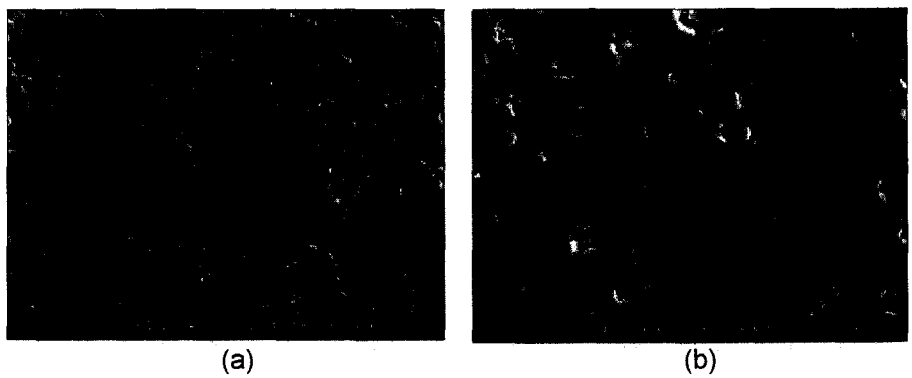

Fig. 3. SEM micrographs of the surface view for the PMW-PZT thick films sintered at 800°C, PZT sol applied with (a) 4 times and (b) 10 times.

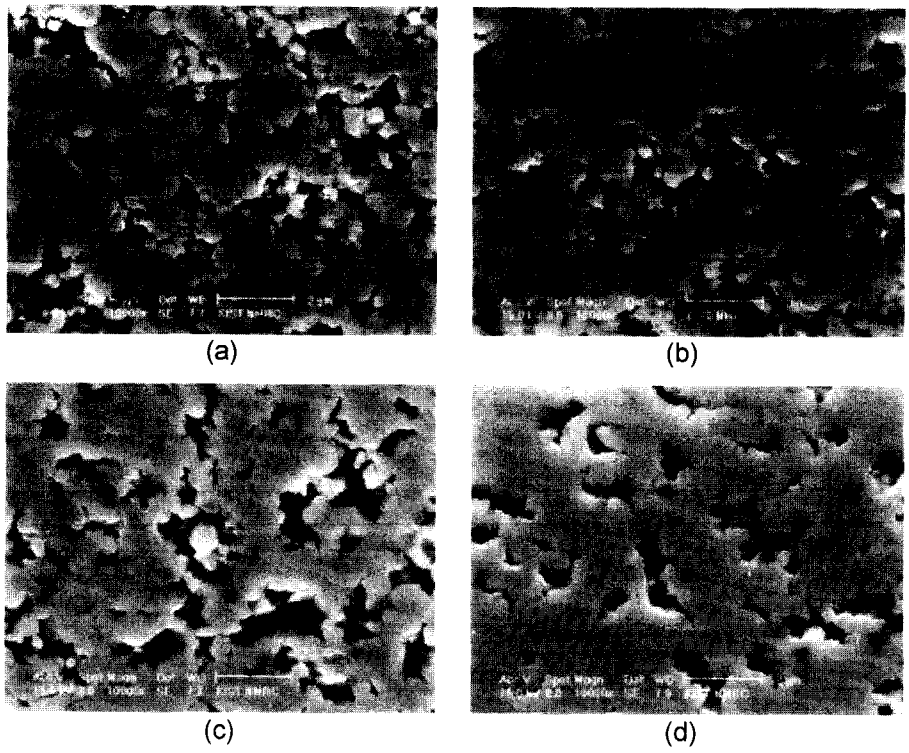

Fig. 4. SEM micrographs of the cross-section view for the PMW-PZT thick films sintered at 800°C, PZT sol applied with (a) 4 times, (b) 6 times, (c) 8 times, and (d) 10 times.

이는 결과를 나타 내며, Fig. 4의 파단면 SEM 상에서도 확인할 수 있는데 PMW-PZT 후막에 대하여 PZT sol 처리 횟수를 4, 6, 8, 10회한 시편을 확대한 파단면 상이다. PZT sol 처리 횟수가 증가할수록 점점 치밀해지는 것을 볼 수 있다. 따라서 PZT sol 처리에 의해 PMW-PZT 후막의 소결밀도 증대를 가져옴을 판단할 수 있다. 그런데 PZT sol 처리 횟수가 증가할수록 PMW-PZT/Si 경계면 보다는 PMW-PZT 후막의 상부 표면이 더욱 치밀해 보이는 것이 관찰되었다. 이는 PZT sol을 표면에 도포한 뒤 함침하는 방법을 사용하였기 때문에 후막 내부로 침투해 들어가는 PZT sol의 양이 PZT sol 처리 횟수가 증가함에 따라 침투 할 수 있는 기공이 줄어들어 표면에 남아있는 양이 늘어나기 때문으로 판단된다. 따라서 10회 이상의 sol 처리한 PZT 후막의 표면이 매우 치밀한 것은 sol이 후막의 내부를 균일하게 채우기보다는 표면에 쌓이는 양이 많아지기 때문으로 판단된다. 따라서 균일한 후막 구조를 얻기 위한 PZT sol 처리공정 에 대한 개선책이 필요함을 알게 되었다.

Figs. 5, 6, 7 및 8은 제작된 PMW-PZT 후막의 각각 유전상수(dielectric constant, ε_r) 및 유전손실(loss tangent, tan

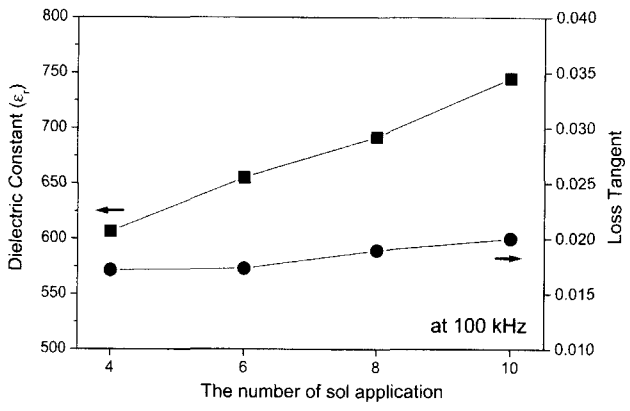

Fig. 5. Dielectric constant, ε_r, and loss tangent, plotted as a function of the number of the sol application.

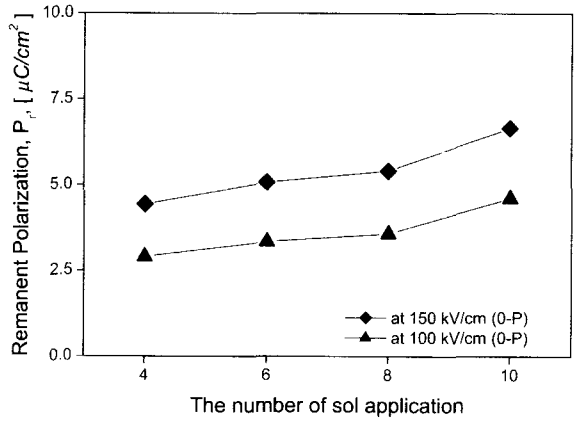

Fig. 6. Remanent polarization, P_r, plotted as a function of the number of the sol application.

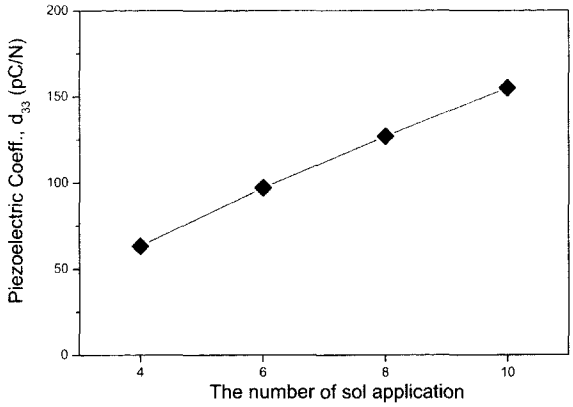

Fig. 7. Piezoelectric coefficient, d_{33}, plotted as a function of the number of the sol application.

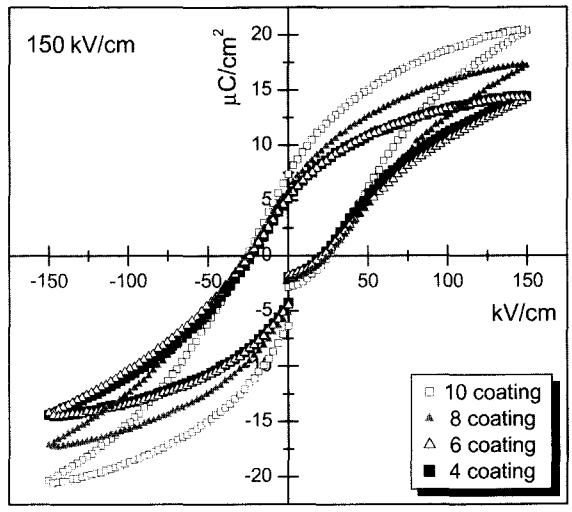

Fig. 8. P-E hysteresis loops of the PMW-PZT thick films sintered at 800°C, PZT sol applied with 4 times, 6 times, 8 times, and 10 times.

δ), 잔류분극(remanent polarization, P_r), 압전계수(piezoelectric coefficient, d_{33}) 그리고 P-E(Polarization - Electric field) hysteresis loop를 측정한 결과를 PZT sol 처리 횟수에 대해 나타낸 결과이다. 그림에 알 수 있듯이 PZT sol 처리 횟수가 증가할수록 전기적, 압전 특성이 증가함을 알 수 있다. 유전상수의 경우(Fig. 5), 4회 PZT sol 처리한 시편은 607인데 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 745로서 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 22.8%가 증가하였으며, 150 kV/cm의 0-peak field에서 측정한 잔류분극의 경우(Fig. 6), 4회 PZT sol 처리한 시편은 4.44 μC/cm^{2}인데 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 6.66 μC/cm^{2}으로서 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 50%가 증가하였으며, 압전상수 d_{33}의 경우(Fig. 7), 4회 PZT sol 처리한 시편은 63 pC/N인데 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 155 pC/N으로서 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 145%가 증가하였다.

따라서, PZT sol 처리 횟수가 증가할수록 PMW-PZT 후막의 소결밀도가 증가하고, 이러한 소결밀도의 증가는 이러한 전기적, 압전 특성의 증진으로 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 스크린 인쇄법을 이용하여 30 μm 두께의 PMW-PZT 후막을 형성하고, 또한 PZT sol 처리 공정을 PMW-PZT 후막에 적용하여 다양한 횟수의 sol 처리에 따른 PMW-PZT 후막의 특성 변화를 고찰하고자 하였다. 제작된 시편의 미세구조를 관찰한 결과, 800°C에서 소결한 PMW-PZT 후막은 PZT sol 처리 횟수와 상관없이 Si 기판과 PMW-PZT 후막사이의 반응현상이 일어나지 않았으며, PZT sol 처리 횟수가 증가할수록 PMW-PZT 후막의 소결밀도 증대를 가져옴을 판단할 수 있었다. 이러한 소결밀도의 증가는 전기적, 압전 특성의 증진으로 나타났다. 유전상수의 경우, 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 22.8%가 증가하였으며, 잔류분극의 경우, 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 50%가 증가하였으며, 압전상수 d_{33}의 경우, 4회 PZT sol 처리한 시편에 비해 10회 PZT sol 처리한 시편은 145%가 증가하였다. 본 연구결과 800°C의 비교적 저온 열처리 공정에서도 치밀하며 우수한 전기적 특성을 나타내는 PMW-PZT 압전 후막을 구현할 수 있었으며, 이를 MEMS소자에 응용하면 우수한 특성을 얻을 수 있을 것이라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프런티어 연구개발사업인 지능형 마이크로시스템 개발 사업(http://www.microsystem.re.kr)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Koch, N. Harris, R. Maas, A. G. R. Evans, N. M. White, and A. Brunnschweiler, "A Novel Micropump Design with Thick-film Piezoelectric Actuation," *Meas. Sci. Technol.*, **8** 49-57 (1997).
2. C. Lee, T. Itoh, R. Maeda, and T. Suga, "Characterization of Micromachined Piezoelectric PZT Force Sensors for Dynamic Scanning Force Microscopy," *Rev. Sci, Instrum.*, **68** [5] 2091-100 (1997).
3. R. Maeda, Z. Wang, J. Chu, J. Akedo, M. Ichiki, and S. Yonekubo, "Deposition and Patterning Technique for Realization of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thick Film Micro Actuator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 7116-19 (1998).

4. Y. B. Kim, T. S. Kim, K. S. Choi, and D. J. Choi, "Densification Method of Screen Printed PZT(52/48) Thick Films," *Integrated Ferroelectrics Journal*, **35** 199-208 (2001).
5. Y. B. Kim, D. J. Choi, S. J. Yoon, H. J. Jung, and T. S. Kim, "Preparation of PZT(52/48) Piezoelectric Thick Film by Screen Printing Method," *J. Kor. Ceram., Soc.*, **38** [8] 724-31 (2001).
6. Y. B. Kim, H. J. Kim, C. I. Cheon, D. J. Choi, and T. S. Kim, "Electrical Properties of 3-component Piezoelectric Thick Films by Screen Printing Method," *Integrated Ferroelectrics Journal*, **41** 107-17 (2001).
7. D. G. Kim and H. G. Kim, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films Characterized by the Pneumatic Loading Method," *Intergrated Ferroelectrics*, **24** 07-119 (1999).