

## Screen printing에 의한 Pb계 압전세라믹스 후막의 제조

백동수, 신호순, 심성훈, 박용욱, 강중윤, 신현용, 윤석진  
한국과학기술연구원 박막기술연구센터, \*남서울대학교

## Pb-based piezoelectric thick films prepared by a screen printing

D. S. Paik, H. S. Shin, S. H. Sim, Y. W. Park, C. Y. Kang, H. Y. Shin, and S. J. Yoon  
Thin Film Technology Research Center, KIST, \*Namseoul University

**Abstract** - Screen printing에 의해 압전 후막을 제조하기 위하여 약 0.6  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 PMN-PZT와 PAN-PZT 분말을 산화물 혼합법에 의해 제조하였다. 치밀한 후막의 제조를 위한 분말과 유기물의 비율은 분산이 가능한 범위에서 80:20 (분말:유기물)의 중량비를 나타내었다. 사용된 기판과 하부전극은 각각  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 와  $\text{AgPd}$ 였으며, 후막 제조시 박리 및 균열현상은 발생되지 않았다. 프린트된 후막은 건조온도와 무관한 미세구조를 나타내었으며, 보다 치밀한 구조를 갖는 후막의 제조를 위해 입자의 분산 및 열처리 조건 그리고 기판과의 매칭에 대해 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

## 1. 서 론

지난 수십 년간 IC 제조기술의 발전을 통하여 복잡하고 거대한 회로들을 하나의 단일 칩으로 제작할 수 있게 되어 최미적인 부분은 소형화가 가능하지만 전체 시스템의 기계적인 부분은 여전히 거대한 부피를 차지하면서 시스템의 응용을 제한시키고 생산원가 절감의 방해요소로 작용하고 있다. 최근 이를 개선하기 위해 전체 시스템을 초소형화하는 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 이를 MEMS (Microelectro-mechanical system) 기술이라고 하며, MEMS 기술은 주로 반도체 제조기술을 응용하거나 정밀기계 가공기술을 활용하는 것으로 접근이 이루어지고 있다. MEMS 기술을 이용한 연구 가운데 가장 큰 성과를 거두면서 동시에 일상 생활에 지대한 영향을 끼친 분야가 액츄에이터 및 각종 센서 분야이다. 현재까지 다양한 가스센서, 압력센서, 가속도센서 등이 상품화 단계에 도달하였으며 자동차의 주행장치와 비디오 카메라의 손떨림 방지장치 등의 다양한 기기에 MEMS 기술이 응용가능하기 때문에 최근 들어 다양한 분야에 걸쳐 폭넓게 연구되고 있다[1,2].

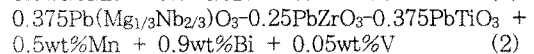
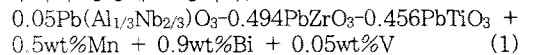
특히 MEMS는 다른 소자와 집적이 가능하기 때문에 기존의 벌크 세라믹스를 이용한 압전소자 단독으로 구동되던 방식에 비해 소형화, 경량화 및 저전력화가 가능케 되었다. 따라서 새로운 소자의 개발이나 박/후막 증착기술의 집적이 가능한 장점을 지니고 있다. 압전 세라믹스 후막은 벌크 세라믹스에 비해 쉽게 다른 소자와 집적화가 가능하며 박막에 비하여 보다 큰 압전효과를 얻을 수 있다. 특히, screen printing에 의한 후막의 제조는 공정이 간단하고 수  $\mu\text{m}$ 에서부터 100  $\mu\text{m}$  이상의 두께 조절이 용이하기 때문에 벌크와 박막의 중간 위치에서 각각의 장점을 고루 겸비할 수 있다[3]. PZT로 대표되는 압전 세라믹스 박/후막은 ink jet printer head의 펌프 및 밸브 같은 micromechanical 액츄에이터 소자로 응용 가능하여 그의 신뢰성 있는 박/후막 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 Pb계 압전 세라믹스 분말을 산화물 혼합법에 의해 sub-micron 크기의 입자를 갖도록 제조한 후, 용매, 결합제, 분산제 등을 첨가하여 페이스트를 제조하여 screen printing에 의해 실리콘 기판 위에 압전 후막을 형성하고자 하였다. 후막의 미세구조분석을 통하여 최적의 건조 및 열처리 조건 등을 중심으로 압전 후막의 제조 공정에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

## 2.1 세라믹 분말의 제조

본 실험에서 사용된 압전 세라믹스 조성은 다음과 같은 두가지 상정계 조성이다.



세라믹스 분말은 산화물 혼합법을 이용하여 제조하였다. 평량된 출발원료를 ball-mill로 습식 혼합분쇄를 하였고, 건조를 거쳐 850°C에서 2시간동안 하소하여 페로브스카이트 구조의 세라믹스 분말을 합성하였다. 하소가 끝난 분말은 ball-mill을 이용하여 재분쇄하여 최종적인 페이스트용 분말을 제조하였다. 제조된 분말의 미세구조 및 입자크기, 표면적 등을 입도분석기와 SEM을 이용하여 분석하였다.

## 2.2 후막의 제조

제조된 PMN과 PAN 분말에 vehicle (Ferro)을 80:20의 중량비로 혼합하여 three roll miller에서 혼합 및 분산을 수행하였다. 일반적으로 프린팅용 페이스트는 닥터 블레이드법과 같은 여타 후막제조에 비해 접도가 높은 것이 최종적인 후막의 밀도를 증가시키며 해상도가 좋은 장점이 있기 때문에 분산이 가능한 범위에서 최대한 분말의 비율을 증가시켰다. 압전 후막의 프린팅을 위한 기판으로는 최종적인 다이어그램의 제작을 고려하여 Si 기판을 선택하였고 기판과 후막사이의 전극 형성 및 접착력 증가를 위하여 buffer 층으로 5000 Å의  $\text{SiO}_2$  층을 습식산화법에 의해 형성하였다.  $\text{SiO}_2$  층 위의 하부전극으로는 70Ag/30Pd 페이스트를 사용하여 약 1.6  $\mu\text{m}$  두께의 전극을 1100°C에서 소결하여 제조하였다. 형성된 전극의 면저항은 약 15  $\text{m}\Omega/\square$ 로 하부전극용으로 사용하기에 적합하였다. 압전 후막은 325 메쉬의 스테인레스 스틸 마스크를 이용하여 프린팅머신에서 5"/s의 속도로 3회 코팅하여 제작하였다. 프린팅된 후막은 130°C에서 15분간 핫플레이트위에서 건조된 후, 바인더 제거를 위해 600°C에서 2시간 동안 열처리 하였다. 연속하여 800°C에서 950°C 사이의 온도에서 1시간 동안 소결하여 최종적인 압전 후막을 제조하였다. 제조된 후막은 SEM을 통하여 미세구조를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1 세라믹 분말의 특성

PMN 및 PAN 하소분말의 X선 회절 분석 결과는 그림 1에 나타난 바와 같이 순수한 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 입자의 미세구조는 그림 2에 나타난 바와 같으며, 입도분석 결과 PMN과 PAN 분말의 평균 입도 크기는 각각 0.61  $\mu\text{m}$ , 0.56  $\mu\text{m}$ 이었으며, 표면적 크기는 각각 3.8  $\text{m}^2/\text{g}$ , 3.1  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 상용 PZT계 분말에 비해 입자의 크기를 크게 줄임으로써 페

이스트 제조 과정에서 각 입자의 분산이 어려운 단점은 있으나 20  $\mu\text{m}$  이하의 두께를 갖는 후막제조를 위해서는 적당한 입자의 크기로 판단된다. 또한 벌크 세라믹스로 성형하여 PAN과 PMN을 각각 1100°C와 950°C에서 소결한 결과, PAN과 PMN의  $d_{33}$  값이 각각 ~335pC/N과 ~280 pC/N으로 측정되었다. 이는 PAN이 높은 압전계수를 갖는 적합한 조성이며, PMN은 저온소결용으로 가능한 조성임을 보여준 결과이다. 현재 알려진 바로는 약 1100°C에서 벌크 형태로 소결되는 상용 PZT 분말을 이용한 후막의 경우, 약 950°C에서 소결되는 것으로 보고된 바 있기 때문에 본 논문에서 개발된 PMN 조성의 경우 900°C 이하에서도 소결이 이루어질 것으로 생각된다.

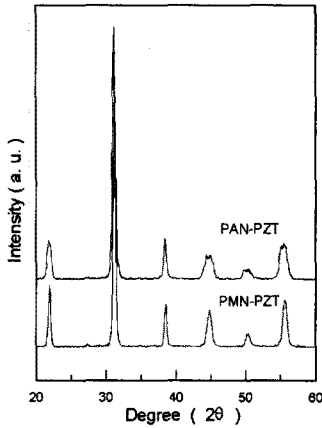
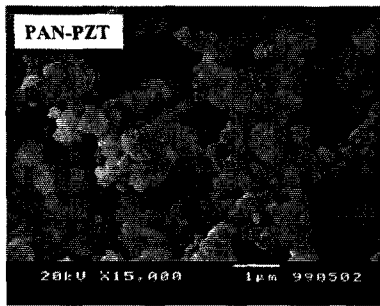
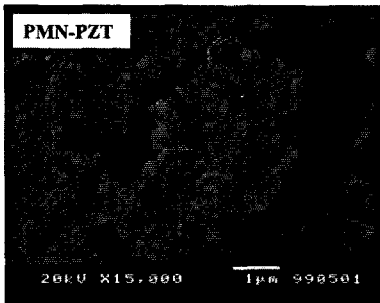


그림 1. PAN-PZT와 PMN-PZT 분말의 XRD 분석결과



(a)



(b)

그림 2. PAN-PZT와 PMN-PZT 분말의 미세구조

### 3.2 후막의 구조적 특성

프린트된 후막을 상온 ~ 300°C의 범위에서 25°C 간격으로 건조온도에 따라 미세구조를 관찰한 결과, 그림 3에 보이는 것과 같이 건조 온도에 따라 후막의 치밀화 및 기타 구조적 특성에는 전혀 영향을 주지 않았으며, 이는 박막의 건조에 따른 특성의 변화와는 크게 다른 것으로 관찰되었다. 건조된 박막의 표면 구조에서 알 수 있듯이 부분적으로 비교적 큰 기공이 남아 있는 것으로 보아 분산의 최적화를 이루지 못했음을 알 수 있다. 따라서 분말과 vehicle을 교반하는 과정의 변화나 분산시키는 독립적인 과정이 필요한 것으로 생각된다.

스크린 프린팅에 의해 제조된 후막은 3회 코팅에 의해 그림 4의 단면 사진에 보이는 것과 같이 약 15  $\mu\text{m}$ 의 두께를 나타내었다. 분말의 양을 80wt%로 함으로써 30  $\mu\text{m}$ 의 유막두께를 갖는 스크린에 의한 3회 코팅으로 인한 90  $\mu\text{m}$ 의 두께가 최종 소결 후 17%정도 남게 됨으로 평균 10% 정도를 유지하는 닥터 블레이드 법에 의한 제조에 비해 건조 및 제조과정이 쉬운 것으로 밝혀졌다. 800°C에서 열처리된 PMN표면이나 단면 (그림 4) 모두 열처리 후에도 여전히 porous한 구조를 보이며 그래인의 성장도 이루어 이루어지지 않았음이 관찰되었다. 그러나 소결 온도의 증가는 기판으로 사용된 실리콘이 PAN또는 PMN과 반응하여 이차상을 형성하는 것으로 EDS 분석 결과 나타났기 때문에 박막에 비해 200°C 내지 300°C 정도 증가된 소결 온도를 갖는 압전 후막의 경우는 기판의 선택이 중요한 변수가 되는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 페이스트 제조과정에서의 분산과정 및 기판과 후막과의 반응성 등이 신뢰성 있는 후막의 제조에 중요한 변수이며, 그에 따른 전기적 특성의 변화에 관한 고찰이 계속되어야 할 것으로 생각된다.

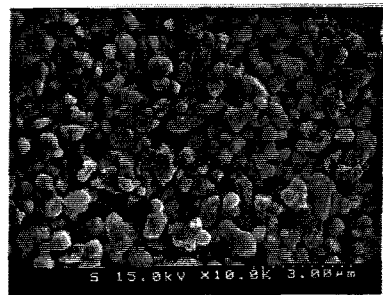
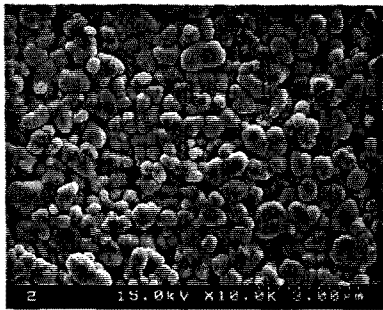


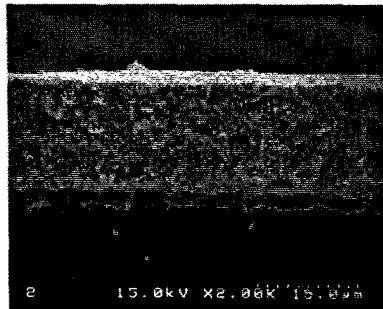
그림 3. 건조 후 PMN-PZT 후막 표면의 미세구조

## 4. 결 론

본 연구에서는 스크린 프린팅에 의한 PMN PAN-PZT계 압전 후막의 제조에 관한 기초 실험을 수행하였다. 잉크젯 프린터 헤드의 액츄에이터 소자로 사용 가능한 압전특성을 얻기 위해서는 벌크 세라믹스의 압전상수에 근접할 수 있는 값을 후막으로부터 얻어내어야 하기 때문에 스크린 프린팅 기법의 단점이라 할 수 있는 치밀화의 결여를 극복해야한다. 이를 위해서는 균일한 입자크기를 갖는 분말의 제조와 페이스트화 과정에서 분말 입자가 고르게 분산되어야 한다. 또한 저온 소결이 가능한 조성을 개발하여 소결온도를 벌크 세라믹스에 비해 크게 낮추으로써 기판과의 반응 등에 따른 문제점을 해결할 수 있으며 집적화에도 큰 도움을 줄 것으로 기대된다.



(a) 표면



(b) 단면

그림 4. 800℃ 1시간동안 열처리된 후막의 표면 및 단면의 미세구조

(참고 문헌)

- [1] Michael Koch, Nick Harris, Alan G.R. Evans, N White, and Artur Brunnschweider, "A novel microma pump based on thick-film piezoelectric actuation", S and Actuators A 70, 98-103 (1998).
- [2] K. A. Hanner, A. Safari, R. E. Newnham, and "Thin Film 0-3 Polymer/Piezoelectric Ceramic compo Piezoelectric Paints", Ferroelectrics 100, 255-260 (198
- [3] R. E. Trease and R. L. Dietz, "Rheology of Pastes in Thick Film Printing", Solid State tech., 39-43 (1972).