

스크린 프린팅법으로 제조된 PAN-PZT 후막의 특성

Characteristics of PAN-PZT Thick Films on Si-Substrate by Screen Printing

김상중^{*}, 최지원^{*}, 김현재^{*}, 성만영^{**}, 윤석진^{*}
(S. J. KIM^{*}, J. W. CHOI^{*}, H. J. KIM^{*}, M. Y. SUNG^{**}, S. J. YOON^{*})

Abstract

Characteristics of piezoelectric thick films prepared by screen printing were investigated. The piezoelectric thick films were fabricated using $Pb(Al,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$ system on Si-substrate. The fabricated thick films were burned out at 400°C and sintered at 850~1000°C using rapid thermal annealing(RTA) process. The thickness of piezoelectric thick films were 10 μm . PAN-PZT thick film on Ag-Pd/SiO₂/Si prepared at 900°C./300sec had remanent polarization of 19.70 $\mu C/cm^2$.

Key Words : piezoelectric, thick film, screen printing, RTA

1. 서론¹⁾

최근 MEMS 공정을 이용한 마이크로 센서 및 마이크로 액츄에이터에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 압전 재료를 이용한 마이크로 액츄에이터는 낮은 구동전압과 빠른 응답속도를 가짐과 동시에 큰 구동력을 얻을 수 있다. 액츄에이터에 있어서 압전 후막기술은 박막기술에 비해 경제적이면서 신뢰성이 높고 간단한 제조공정 때문에 다양한 디바이스개발이 가능하여 전자산업 부분에 있어서 그 응용범위가 확대되고 있다.[1~2]

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 방향 등이 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 [6], sol-gel, jet printing system[7], tape casting, sputtering, laser ablation 등이 있으며 응용분야와 목적 등에 따라 적절한 제조 방법을 선택하여야 한다. 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.

본 연구에서는 저비용 대량생산이 가능한 스크린 프린팅법을 이용하여 SiO₂와 후막과의 완충 층 및 확산 방지 층으로 Ag-Pd를 사용하고 RTA[8]로 열처리한 PAN-PZT계 후막을 제조하였으며, 제조된 후막의 전기적 특성과 구조적 특성을 고찰하였다.

* 한국과학기술연구원 박막기술연구센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)
Fax: 02-958-6851
E-mail : sjkims@kist.re.kr
** 고려대학교 전기공학과

2. 실험

본 연구에서 사용된 조성은 $Pb(Al,Nb)O_3 - Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하 PAN-PZT)이며, 이들 압전 조성은 산화물 혼합법에 의해 제조되었고, 최종적인 세라믹 분말은 perovskite상 형성을 위해 $850^\circ C$ 에서 2 시간 동안 하소후 재분쇄 과정을 거쳐 준비되었다. 세라믹 페이스트는 Ferro사의 BN-75001 (Ferro Co., USA)를 이용하였으며, 치밀화를 향상시키기 위해 세라믹 분말은 혼합이 가능한 범위에서 최대로 고상 분말의 양을 증가시켜, 분말 대 바인더의 질량 비율을 80:20인 페이스트를 제조하였다. 이때 혼합 및 분산은 three roll miller를 이용하였다.

기판은 MEMS 공정을 고려하여 $1.2 \mu m$ $SiO_2/(100)Si$ 를 사용하였으며 하부전극으로는 페이스트형 Ag-Pd를 $1100^\circ C$ 에서 15분 동안 소결하여 제작하였다. 프린팅에 사용된 스크린은 325 mesh 스테인레스 스틸이었다. 전극은 1회 스크린 프린팅 하였을 때 소결후 약 $2 \mu m$ 의 두께를 나타내었으며, 각 기판에 3회 프린팅하여 $6 \mu m$ 인 기판을 준비하였다. 이는 세라믹 소결시 Si가 후막으로 확산됨을 저지해주는 역할을 해주기 위함이다.[9] Ag-Pd층 위에 세라믹 페이스트의 프린팅은 1회 수행하였으며, 이 때의 건조 조건은 $150^\circ C$ 에서 10분 동안 이었다. 건조한 시편은 $400^\circ C$ 에서 40분간 burn-out후, $850 \sim 1000^\circ C$ 범위에서 RTA를 이용하여 열처리 하였다. 전기적 특성 측정을 위해 후막상부에 백금을 스퍼터링으로 증착하여 Metal-Ferroelectric-Metal(MFM)구조를 형성하였다. X-ray 회절분석을 통해 결정구조를 분석하고, Radiant RT66A를 이용하여 이력 특성을 측정하고, SEM으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도에 따른 PAN-PZT 후막의 X-ray 회절분석 결과이다. (a)와 (b)는 각각 $850^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 에서 60, 180, 240초간 열처리한 후막의 X선 회절 패턴이다. 그림에서 알 수 있듯이 두 패턴 모두 제 이상이 발견되지 않고 단일상의 페로브스카이트상을 형성했음을 알 수 있고, holding time이 증가할수록 intensity가 증가하였다. (c)는 $950^\circ C$ 에서 60, 120초 $1000^\circ C$ 에서 10, 15초간 열처리한 시편의 X선 회절 패턴이다. (a)(b)와는 달리 intensity가 감소하였고, 페로브스카이트구조를 보이지 못했다. 이러한 결과는 잔류분극값과 미세구조로 확인할 수 있다.

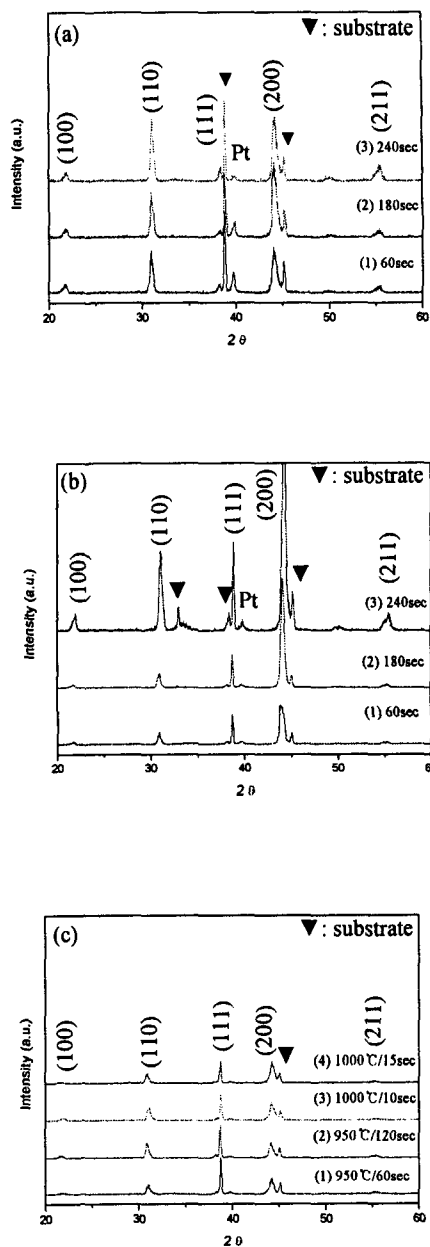


그림 1. X선 회절 패턴 ; (a) $850^\circ C$ (b) $900^\circ C$ (c) $950^\circ C$, $1000^\circ C$
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern ; (a) $850^\circ C$ (b) $900^\circ C$ (c) $950^\circ C$, $1000^\circ C$

그림 2는 열처리 온도에 따른 PAN-PZT 후막의 이력 특성을 나타낸 그림이다. (a)는 850℃ 60초에서 300초까지, (b)는 900℃ 60초에서 300초까지, (c)는 950℃ 60, 120초, (d)는 1000℃ 10, 15초간 열처리한 결과이다. 그림에 나타난바와 같이 (a)와 (b)에서 열처리한 시편의 경우 열처리시간이 길수록 잔류분극값이 증가함을 알 수 있다. 그러나 900℃에서 360초 동안 열처리한 경우 PAN-PZT가 고온으로 인해 용융되었음이 육안으로 확인되어 측정이 불가하였다. 또한 950℃에서 180초 동안 열처리한 시편의 경우도 역시 PAN-PZT면이 고온으로 인해 용융되었음을 확인할 수 있었다. (c)와 (d)에서는 잔류분극값이 감소함을 알 수 있다. 이는 앞서 확인된 X선 회절 패턴에서 확인된 바와 같이 intensity의 감소가 영향인 것으로 보인다. 또한 고온으로 인한 막의 손상에서 기인한 것임을 그림 3의 SEM사진으로 확인할 수 있다. 그림 2의 대표적인 값을 표 1에 나타내었다.

이와 같이 RTA를 이용한 방법은 기존의 box로나 tube로에 의해 제작되어 발표된 특성보다 월등한 소결특성 및 강유전특성을 나타내는 것을 알 수 있었다[9]. 이는 Si 기판이 오랜시간 열에 노출될 경우 발생하는 손실을 빠른시간에 열과 더불어 빛 에너지에 의해 특성을 향상시킴을 확인한 결과이다.

그림 3는 후막의 단면과 표면의 미세구조를 확인한 SEM 사진이다. 모든 온도조건에서 치밀화를 이루지 못하였다. 이는 여러 연구에서 확인된바와 같이 기판과 후막과의 접촉으로인해 막이 횡방향으로 수축하지 못하고 종방향으로만 수축이 일어남으로서 막이 치밀하지 못함을 알 수 있다. 그러나 (a)의 표면보다 (b)의 표면이 좀더 치밀화 되었음을 볼 수 있다. (c)와 (d)의 면은 막 표면이 과다 열처리로 인한 용융이 발생한 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 스크린 프린팅에 의해 PAN-PZT 압전 후막을 SiO₂/Si 기판에 형성된 Ag-Pd 전극위에 RTA를 이용하여 제조하였다. 850℃와 900℃에서는 일정 holding time까지 잔류분극값이 증가하며 950℃이상에서는 과잉 소결로 인하여 막이 용융되어 특성이 저하됨을 알 수 있었다. 900℃에서 300초간 열처리한 PAN-PZT 후막의 잔류분극 값이 19.70μC/cm의 결과를 얻었다.

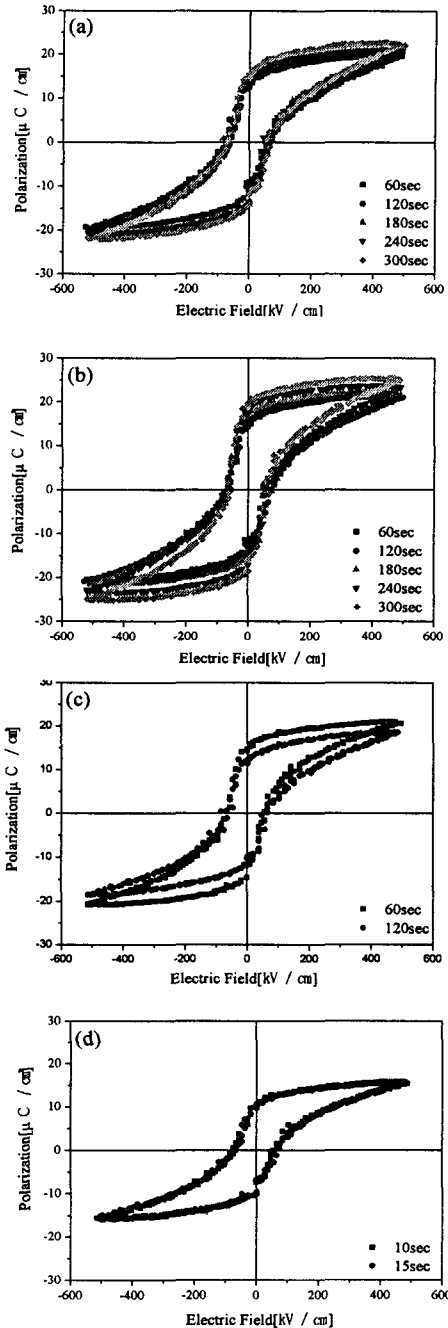


그림 2. P-E 이력곡선 ; (a)850℃ (b)900℃ (c)950℃ (d)1000℃
 Fig. 2. P-E hysteresis loops ;(a)850℃ (b)900℃ (c)950℃ (d)1000℃

표 1. Pr과 Ec 측정값

Table 1. measuring values of Pr and Ec

	850℃	900℃	950℃	1000℃
$P_r(\mu C/cm^2)$	15.19	19.70	14.65	10.52
$E_c(KV/cm)$	64.43	64.75	65.53	65.58

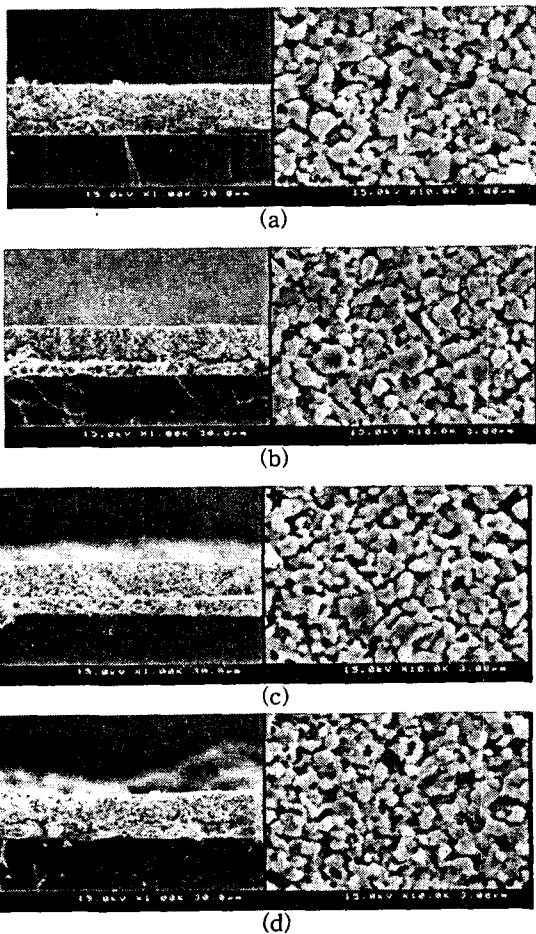


그림 3. PAN-PZT 후막의 미세구조 ;(a)850℃ (b)900℃ (c)950℃ (d)1000℃

Fig. 3. SEM photographs of PAN-PZT thick films ; (a)850℃ (b)900℃ (c)950℃ (d)1000℃

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발

사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] R. Linnemann, P. Woias, C.-D. Senfft, and J. A. Ditterich "A Self-Priming and Bubble-Tolerant Piezoelectric Silicon Micropump for Liquids and Gases" IEEE/P532-537, (1998)

[2] N. T. Nguyen, S. Schubert, S. Richter, W. Dotzel "Hybrid-assembled micro dosing system using silicon-based micropump/valve and mass flow sensor" Sensor and Actuator A 69 P.85-91, (1998)

[3] R. E. Trease. R. L. Dietz, "Rheology of Pastes in Thick-Film Printing" SOLID STATE THECHMOLOGY/January 1972.

[4] L. F. Miller, "Screenability and Rheology" SOLID STATE THECHMOLOGY/October 1974

[5] S. EGUSA, N. IWASAWA, "Piezoelectric paints ; preparation and application as built-in vibration sensors of structural materials"Journal of Materials Science 28 (1993)

[6] L. F. Miller, "Paste Transfer in hte Screening Process," S.A.E. Microelectronic Packaging and Interconnection Conference, Palo Alto(1969).

[7] 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 001.

[8] C. V. R. Vasant kumar, R. Pascual and M. Sayer "Cryatallization of sputterd lead zirconate titanate films by rapid thermal processing" J. Appl. Phys. 71 (2), 15 January 1992.

[9] S. J. Kim, H. W. Choi, D. S. Paik, J. W. Choi, T. S. Kim, S. J. Yoon and H. J. Kim, "Fabrication and Characterization of PMN-PZT Thick Films Prepared by Screen Printing Method" Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineering Vol.13 No.11 pp.921~925, 2000