

Screen Printing법을 이용한 PMN-PZT 후막의 제조 및 특성연구

Fabrication and Characterization of PMN-PZT Thick Films Prepared by Screen Printing Method

김상중*, 최형욱*, 백동수**, 최지원***, 김태송***, 윤석진***, 김현재***
(Sang-Jong Kim*, Hyung-Wook Choi*, Dong-Soo Paik**, Ji-Won Choi***,
Tae-Song Kim***, Seok-Jin Yoon***, and Hyun-Jai Kim***)

Abstract

Characteristics of $Pb(Mg,Nb)O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$ system thick films fabricated by a screen printing method were investigated. The buffer layer were coated with various thickness of Ag-Pd by screen printing to investigate the effect as a diffusion barrier and deposited Pt as a electrode by sputtering on Ag-Pd layer. The printed thick films were burned out at 650°C and sintered at 950°C in O_2 condition for each 20, 60min after printing with 350mesh screen. The thickness of piezoelectric thick film was 15~20 μm and Ag-Pd layer acted as a diffusion barrier above 3 μm thickness. The PMN-PZT thick films were screen printed on Pt/Ag-Pd(6 m) and sintered by 2nd step (650°C/20min and 950°C/1h) using paste mixed PMN-PZT and binder in the ratio of 70:30, and the remnant polarization of thick film was 9.1 $\mu C/cm^2$ in this conditions.

Key Words : screen printing method, PMN-PZT, thick films, remnant polarization

1. 서 론

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

후막 제조 방법에는 screen printing method[1], sol-gel[2], jet printing system[3], tape casting 등이 있으며 응용분야와 목적 등에 따라 적절한 제조 방법을 선택하여야 한다. 현재 스크린 프린팅 법은 저

가에 대량생산 공정이 가능한 압전후막의 개발이 가능할 뿐만 아니라 균일하고 해상도 높은 후막의 제조가 가능하여 현재 활발히 연구가 진행되고 있다. 스크린 프린팅에 의한 후막 공정에서는 페이스트의 점도를 분말과 바인더의 양을 통해 조절해야 하고 건조와 소성 그리고 프린팅에 있어서 스크린 변수와 기계적 변수 등을 고려하여야 한다.[4~6] 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 특정한 점성을 갖도록 조절하여야 한다. 또한 기판을 실리콘 소자와 집적이 가능하게 하기 위해 실리콘 기판을 사용할 수 있으며, 이때 실리콘의 확산을 방지하기 위해 열 산화된 SiO_2 를 완충 층으로 사용하나 이 위에 하부전극인 Pt 증착이

* : 경원대학교 전기전자공학과
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65번지,
Fax : 02-958-6851,
E-Mail : sjkims@kist.re.kr)

** : 한국요업기술원

*** : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터

2000년 10월 2일 접수, 2000년 11월 3일 심사완료

용이하지 않을 뿐만 아니라 고온에서 확산 방지 막으로의 역할이 충분치 못하므로 Ti, Cr 등의 층을 형성한 후 Pt 전극을 증착시켜 후막을 프린팅하는 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 스크린 프린팅법을 이용하여, SiO₂와 Pt 사이의 완충 층 및 확산 방지 층으로 Ag-Pd를 사용하여 PMN-PZT계 후막을 제조하였으며, 제조된 후막의 열처리 조건, 전기적 특성, 구조적 특성 및 실리콘 기판과 Ag-Pd 완충 층 사이의 계면 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

후막제조를 위해 사용된 조성은 저온에서 소결 가능한 Pb(Mg,Nb)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ + MnO₂ + Bi₂O₃ + V₂O₅(이하 PMN-PZT계)으로 산화물 혼합법에 의해 제조되었으며, 최종적인 세라믹 분말은 perovskite 상 형성을 위해 850°C에서 2 시간 동안 하소후 재분쇄 과정을 거쳐 준비되었다. 세라믹 페이스트 제조를 위해 사용된 유기 바인더는 BN-75001(Ferro Co., USA) 이었으며, 후막의 치밀화를 향상시키기 위해 세라믹 분말은 혼합이 가능한 범위에서 고상 분말의 양을 최대로 증가시켜, 분말 대 바인더의 질량 비율을 PMN-PZT계에서 70:30의 페이스트를 제조하였다. 이때 혼합 및 분산은 three roll miller를 이용하였다.

기판은 마이크로 펌프의 제작을 고려하여 SiO₂(1.2 μm)/(100)Si를 사용하였으며 완충 층으로는 페이스트형 Ag-Pd를 1100°C에서 2시간 동안 소결하여 제작하였다. 프린팅에 사용된 스크린은 325 mesh 스테인레스 스틸이었다. 완충 층은 1회 스크린 프린팅 하였을 때 소결 후 약 2 μm의 두께를 나타내었으며, Ag-Pd 두께에 따른 영향을 살펴보기 위해 각 기판에 1~3회 프린팅한 세 종류의 기판을 준비하였다. 하부전극은 Ag-Pd층위에 백금을 스퍼터링으로 증착하고 세라믹 페이스트의 프린팅은 2회 수행하였다. 후막의 건조 조건은 150°C에서 10분 동안이었으며, 최종 소결은 650~950°C 범위에서 20~60분 동안 O₂분위기에서 insertion법으로 하였다. 소결후 시편의 두께는 PMN-PZT계에서 약 15~20 μm 였다. 전기적 특성측정용 상부전극은 백금을 스퍼터링으로 증착하였고, Radiant RT66A를 이용하여 이력 특성을 측정하고, XRD 및 SEM으로 결정구조 및 미세구조를 관찰하였으며 EPMA line scan을 통해 계면 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PMN-PZT 분말

후막의 제조에 앞서 성형 및 소결을 거친 PMN-PZT 세라믹스의 특성을 관찰해 보았다. PMN-PZT 세라믹스는 Bi₂O₃와 V₂O₅ 첨가에 따라 950°C에서 소결한 경우에도 치밀한 미세구조를 나타내었으며 재 물성도 1000°C 이상에서 소결된 시편의 특성에 비해 90%에 상당하는 값들을 나타내었다. 후막 제조시 고온에서 열처리 할 수 없는 단점 때문에 본 연구에서는 저온 소결 첨가제를 첨가한 PMN-PZT계를 주 조성으로 사용하였다.

3.2 후막의 특성

그림 1은 소결 온도에 따른 PMN-PZT계 후막의 X선회절분석 결과이다. (a)에서와 같이 650°C에서 열처리 후 850°C에서 소결된 시편은 소결온도가 낮아 단일상의 페로브스카이트상을 형성하지 못하고 많은 이차상을 포함하고 있으나, (b)와 같이 650°C에

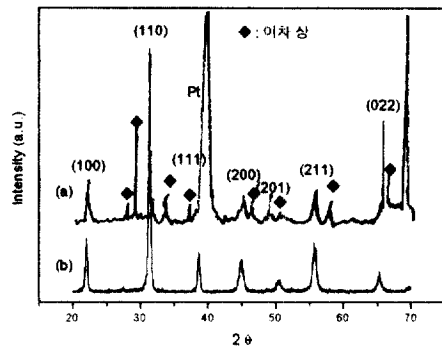


그림 1. 소결온도에 따른 PMN-PZT 후막의 X선 회절 분석 결과;

- (a) 650°C/20min 전열처리(burn-out) 후 850°C/60min 소결
 - (b) 650°C/20min 전열처리(burn-out) 후 950°C/60min 소결
- Fig 1.** XRD patterns of PMN-PZT thick films with sintering conditions;
- (a) sintered at 850°C/60min after burn-out at 650°C/20min
 - (b) sintered at 950°C/60min after burn-out at 650°C/20min

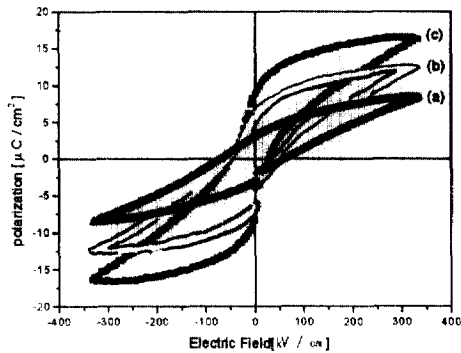


그림 2. 열처리 조건에 따라 6 μm Ag-Pd위에 형성된 PMN-PZT후막의 이력 곡선;
 (a) 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min 전열처리(burn-out) 후 850 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결
 (b) 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결
 (c) 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min 전열처리(burn-out) 후 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결

Fig 2. Hysteresis curve of PMN-PZT thick films on 6 μm Ag-Pd layer with heat treatment conditions;
 (a) sintered at 850 $^{\circ}\text{C}$ /60min after burn-out at 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min
 (b) sintered at 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min without burn-out
 (c) sintered at 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min after burn-out at 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min

서 열처리(burn-out) 후 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결된 시편은 단일상의 페로브스카이트상을 형성하였다.

그림 2는 소결 온도 및 열처리 조건에 따른 PMN-PZT계 후막의 이력 특성을 나타낸 그림이다. (a)는 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 후 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결된 시편으로 매우 낮은 잔류분극 값을 갖는데, 이는 그림 1의 (a)에서 확인할 수 있듯이 후막의 소결온도가 낮아 단일상의 페로브스카이트상을 형성하지 못하고 이차상을 다수 포함하기 때문이다. (b)는 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전열처리 공정 없이 소결된 시편이며, (c)는 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 후 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결된 시편이다. 그림에 나타난바와 같이 (c)의 잔류분극 값이 (b)보다 우수하였다. 이는 그림 3의 미세구조를 확인한 결과, (a), (c)와 같이 전열처리 한 시편에서는 표면과 내부에서 유기물이 충분히 휘발되었으나, (b)와 같이 전열처리를 하지 않은 시편에는 유기물이 일부 남아있기 때문에 사료된다. 또한 소결 온도가 낮은 (a)에 비

그림 3. 6 μm Ag-Pd위에 형성된 PMN-PZT 후막의 소결온도에 따른 미세구조;
 (a) 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min 전열처리(burn-out) 후 850 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결
 (b) 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결
 (c) 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min 전열처리(burn-out) 후 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min 소결

Fig 3. microstructure of PMN-PZT thick films on 6 μm Ag-Pd layer with heat treatment conditions;
 (a) sintered at 850 $^{\circ}\text{C}$ /60min after burn-out at 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min
 (b) sintered at 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min without burn-out
 (c) sintered at 950 $^{\circ}\text{C}$ /60min after burn-out at 650 $^{\circ}\text{C}$ /20min

그림 4. 다양한 조건에서 제작된 PMN-PZT계 후막의 line scan 분석;

- (a) Ag-Pd(2 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si기판 위에 850°C에서 소결
- (b) Ag-Pd(2 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si기판 위에 950°C에서 소결
- (c) Ag-Pd(6 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si기판 위에 950°C에서 소결

Fig 4. Line scanning by EPMA of PMN-PZT system thick films with thickness of Ag-Pd layer and sintering conditions;

- (a) sintered at 850°C on Ag-Pd(2 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si
- (b) sintered at 950°C on Ag-Pd(2 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si
- (c) sintered at 950°C on Ag-Pd(6 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si

해 (b)와 (c)의 표면 및 단면이 다소 치밀하였다.

일반적으로 실리콘 기판은 약 900°C 이상에서 쉽게 확산을 일으켜 상부에 형성된 전극 및 세라믹 후막에 영향을 미친다고 보고되어 왔다.[7,8] 따라서 이를 방지하기 위해 12,000Å의 SiO₂ 층을 형성하여 주었으나 실리콘이 이 방지막을 침투하여 하부전극 및 세라믹 후막에 영향을 미치므로 본 연구에서는 SiO₂와 Pt에 모두 결합력이 우수한 Ag-Pd를 완충층으로 사용하였다. 실리콘의 확산이 완충 층으로 쓰인 Ag-Pd층과 후막에 미치는 영향을 알아보기 위해 그림 4에 나타난 것과 같이 다양한 두께의 Ag-Pd막 위에 후막을 형성시킨 후, EPMA line scanning을 통한 성분 분석을 수행하였다. 그림 4의 (a)에 나타난 바와 같이 Ag-Pd(2 μm)/SiO₂(1.2 μm)/Si 기판 위에 850°C에서 소결된 PMN-PZT계 후막의 경우는 상대적으로 낮은 온도로 인해 실리콘의 침입이 극히 적은 것으로 나타났다. 그림 4의 (b)는 Ag-Pd(2 μm) 위에 스크린 프린팅하여 950°C에서 소결된 PMN-PZT계 후막으로 상당량의 실리콘이 후막의 전부분에 확산되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 그림 4의 (a), (b)의 기판 구조로는 실리콘 기판과 Pb계 후막사이의 상호 반응에 의해 치밀한 구조의 후막형성이 어려운 것으로 사료된다. 실제로 실리콘 및 SiO₂는 950°C 이내의 온도에서 상당히 안정된 재료이나, Pb 성분과 실리콘은 비교적 낮은 온도에서도 매우 잘 반응하는 물질이며 고온 열처리 과

정에서 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. 따라서 그림 4의 (c)에 나타난 바와 같이 실리콘의 확산을 억제시킬 수 있는 방안으로 Ag-Pd층의 두께를 6 μm 로 증가시켜 PMN-PZT계 후막을 형성한 결과 Ag-Pd층으로 실리콘의 침입은 약 3 μm 정도 인 것으로 나타났다. 따라서 3 μm 이상의 Ag-Pd를 buffer 층으로 사용시, 상호 확산거리 증가에 따른 반응을 크게 감소시킬 수 있다는 사실을 알았다.

위의 결과로부터 Ag-Pd를 SiO₂(1.2 μm)/Si위에 각각 2 μm 와 6 μm 의 두께로 형성시킨 후 PMN-PZT계 후막을 프린팅 하여 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결한 PMN-PZT계 후막의 이력곡선을 그림 5에 나타내었다. Ag-Pd층의 두께증가로 인한 실리콘의 확산억제로 인하여 Ag-Pd를 2 μm 로 형성시킨 후막에서의 이력특성보다 6 μm 로 형성시킨 후막에서의 이력특성이 우수함을 알 수 있다. 6 μm 두께의 Ag-Pd 위에 형성되어 650°C에서 열처리 후 950°C에서 소결된 PMN-PZT계 후막의 잔류분극 값은 9.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pt/Ag-Pd/SiO₂/Si 기판 위에

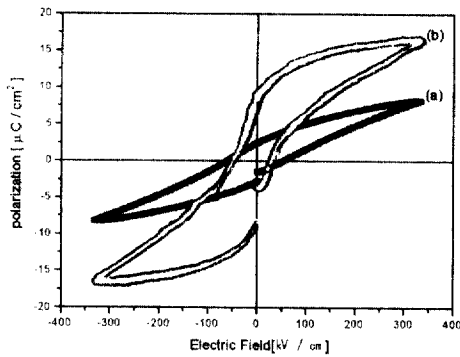


그림 5. 두 종류의 Ag-Pd 두께 위에 650°C/20min 전열처리 후 950°C/60min 소결시킨 PMN-PZT 후막의 이력곡선;
(a) 2 μm Ag-Pd, (b) 6 μm Ag-Pd

Fig 5. Hysteresis curve of PMN-PZT thick films sintered at 950°C/60min after 650°C/20min with thickness of Ag-Pd;
(a) 2 μm Ag-Pd. (b) 6 μm Ag-Pd

PMN-PZT계 압전 후막을 스크린 프린팅 법으로 제작하여 그 특성을 분석하였다. 소결온도가 950°C 이상에서는 단일상의 페로브스카이트 상이 형성되었으며, 3 μm 이상의 두께를 갖는 Ag-Pd를 buffer 층으로 사용시, 상호 확산거리 증가에 따른 반응을 크게 감소시킬 수 있었다. Ag-Pd층의 두께를 약 6 μm로 하고, PMN-PZT + MnO₂ + Bi₂O₃ + V₂O₅와 바인더의 비율을 70/30로 혼합한 페이스트를 사용하여 2단계(650°C/20min, 950°C/1h) 소결한 결과 잔류분극 값이 9.1 μC/cm²이었다.

참고문헌

[1] L. F. Miller, "Paste Transfer in the Screening Process," S.A.E. Microelectronic Packaging and Interconnection Conference, Palo Alto(1969).
[2] 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.
[3] 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

[4] R. E. Trease, R. L. Dietz, "Rheology of Pastes in Thick-Film Printing" SOLID STATE TECHNOLOGY/January 1972.
[5] L. F. Miller, "Screenability and Rheology" SOLID STATE TECHNOLOGY/October 1974
[6] S. EGUSA, N. IWASAWA, "Piezoelectric paints ; preparation and application as built-in vibration sensors of structural materials" Journal of Materials Science 28 (1993)
[7] Kouji SUMI, Hong QIU, Masato SHIMADA, Shinri SAKAI and Tsutomu NISHIWAKI "Structure and Piezoelectric Properties of 0.9Pb(Zr,Ti)O₃-0.1Pb(Mg,Nb)O₃ Films Prepared by Metalorganic Deposition Process" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp.886-889
[8] Yoshikazu AKIYAMA, Kunhiro YAMANAKA, Etsuko FUJISAWA and Yasutaro KOWATA "Development of Lead Zirconate Titanate Family Thick Films on Various Substrates" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp.5524-5527