

졸-침투와 감광성 직접-패턴 기술을 이용하여 스크린인쇄된 Pb(Zr,Ti)O₃ 후막의 하이브리드 제작

이진형^{1,2} · 김태송² · 박형호^{1,†}

¹연세대학교 신소재공학과

²한국과학기술연구원 바이오마이크로시스템

Hybrid Fabrication of Screen-printed Pb(Zr,Ti)O₃ Thick Films Using a Sol-infiltration and Photosensitive Direct-patterning Technique

J.-H. Lee^{1,2}, T. S. Kim² and H.-H. Park^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Center for BioMicrosystems, Korea Institute of Science Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

(Received December 14, 2015; Corrected December 23, 2015; Accepted December 28, 2015)

초 록: 본 논문에서는 졸-침투와 직접-패턴 공정을 이용하여 향상된 압전 후막의 전기적 특성과 우수한 패턴링 특성을 동시에 만족할 수 있는 제작 방법을 제시한다. 저온(< 850 °C) 공정 후 후막의 고밀도 및 직접-패턴의 목적을 달성하기 위해서, 감광성 티탄산 지르콘산 염 (Pb(Zr,Ti)O₃, PZT) 졸을 스크린인쇄된 PZT 후막 내부로 침투시켰다. 직접-패턴된 PZT막은 포토크롬마스크와 UV 조사에 의해서 일정한 간격으로 인쇄된 후막 위에 성공적으로 형성되었다. 스크린인쇄된 후막은 분말형태의 기공성 구조를 갖고 있어 조사된 UV빛이 산란되기 때문에, 감광성 졸-침투 공정을 할 때 PZT 후막의 특성을 증가시키기 위한 공정의 최적화가 필요하다. 침투된 감광성 PZT 졸의 농도, 조사된 UV 시간 및 용매 현상 시간을 최적화한 결과, 0.35 M의 PZT 농도, 4 분의 UV 조사시간과 15 초의 용매 현상시간으로 졸-침투된 PZT 후막은 800 °C 소결 온도에서 입자들의 성장에 의해 치밀화 정도가 증가되었다. 또한 PZT후막의 강유전 특성(잔류분극 및 항복 전압)도 향상되었다. 특히 잔류분극값은 스크린인쇄된 후막보다 약 4배정도 증가되었다. 이렇게 제작된 후막은 에레이타입의 압전형 마이크로미터크기의 센서 및 액츄에이터 등에 응용 가능성을 제시할 수 있었다.

Abstract: In this paper, we propose a fabrication technique for enhanced electrical properties of piezoelectric thick films with excellent patterning property using sol-infiltration and a direct-patterning process. To achieve the needs of high-density and direct-patterning at a low sintering temperature (< 850 °C), a photosensitive lead zirconate titanate (PZT) solution was infiltrated into a screen-printed thick film. The direct-patterned PZT films were clearly formed on a locally screen-printed thick film, using a photomask and UV light. Because UV light is scattered in the screen-printed thick film of a porous powder-based structure, there are needs to optimize the photosensitive PZT sol infiltration process for obtaining the enhanced properties of PZT thick film. By optimizing the concentration of the photosensitive PZT sol, UV irradiation time, and solvent developing time, the hybrid films prepared with 0.35 M of PZT sol, 4 min of UV irradiation and 15 sec solvent developing time, showed a very dense with a large grain size at a low sintering temperature of 800 °C. It also illustrated enhanced electrical properties (remnant polarization, P_r, and coercive field, E_c). The P_r value was over four times higher than those of the screen-printed films. These films integrated on silicon wafer substrate could give a potential of applications in micro-sensors and -actuators.

Keywords: Photosensitive PZT sol, screen-printed thick film, densification, direct-patterning, piezoelectric

1. 서 론

10~30 μm 두께의 압전 후막은 미세한 크기로 큰 구동

력(actuating force)을 만들어 낼 수 있는 장점 때문에, 압전 센서, 에너지 하베스터 및 초음파 변환기와 같은 MEMS (micro-electromechanicalsystems) 소자(device)로

[†]Corresponding author

E-mail: hhpark@yonsei.ac.kr

© 2015, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응용되는데 있어 활발하게 사용되어 왔다.^{1,4)} 특히, PZT 후막은 큰 구동력을 위한 액츄에이션 소자 분야(예: 마이크로펌프)와 고품질계수가 요구 되는 센싱 소자(예: 액체 내 댐핑을 극복 할 수 있는 바이오센서)를 위해서 제작되었다.^{1,5)} 압전 소자를 제작하기 위해서 압전 후막은 실리콘 웨이퍼 회로 위에 정교하게 통합되어야 하는데, 실리콘 기판 위 회로의 공정은 발전된 실리콘-마이크로머싱 기술에 의해서 상대적으로 쉽게 수행되어 왔다.

웨이퍼 레벨의 대량 생산을 위한 압전 소자를 제작하기 위해서, 스크린인쇄법,⁶⁾ 벌크타입 웨이퍼 박막화,^{7,8)} 솔-젤 공정⁹⁻¹¹⁾ 등의 방법들을 이용하여 압전 후막이 제작되었다. 이 중에서 스크린인쇄법을 이용한 압전 후막 제조는 비교적 공정이 용이하고, 포토리소그래피 공정 없이 소자를 어레이화하여 제조할 수 있는 등의 장점을 가지고 있어 많이 사용되어 왔다. 그러나 고온 공정에서 실리콘 기판과 PZT 후막에서 상호확산 반응이 일어나 실리콘 기판에 빈 공간이 생기거나 후막내부에 비-압전상이 생성되어 PZT 후막특성의 저하 요인이 되어 이러한 단점을 차단하기 위해서 PZT 후막의 치밀화 공정을 위한 소결 온도는 저온(< 850 °C)에서 이루어져 왔다. 그러므로, 고품질의 압전 PZT 후막 제작을 위해서 상대적으로 저온 공정 기술이 매우 중요하다.¹²⁾

상호 확산 문제를 해결하기 위해, 저온 소결용 압전 재료,¹³⁾ 소결 보조제를 혼합한 페이스트¹⁴⁾ 및 졸-침투공정¹⁵⁾ 등과 같은 연구들이 보고되었다. 그러나, 조성이 변화된 저온 소결용 재료는 800 °C 이하에서는 압전 특성을 크게 증가시키는데 한계가 있으며, 소결 보조제에 의해 소결된 PZT 후막은 비-압전상 형성에 의해 압전 특성 저하의 단점이 있다. PZT 후막의 압전 특성을 개선하기 위해, 졸-침투공정은 기공성 후막 구조에 PZT 졸이 침투되어 원하지 않는 비-압전상 형성 없이 입자성장과 치밀화가 가능하여 저온 공정에서도 고밀도의 후막을 얻을 수 있었다. 하지만, 이 방법의 가장 큰 어려움은 졸-침투 후 설계한 PZT 패턴 이외의 영역(하부 전극 및 실리콘 기판)에도 PZT 원료물질이 남게 된다는 것이다. 이는 졸-침투 후에 PZT 졸을 균일한 두께로 조절을 하기 위해서 졸을 스펀아웃(spin-out) 하기 때문으로 이렇게 남은 잔류 졸-겔 막은 소결 공정 동안 잔류응력을 발생시켜 크랙(crack)이 형성되고 이것은 압전 소자의 기계적인 특성을 감소시키는 주된 요인이 된다.¹⁶⁾ 예를 들어, 실리콘 또는 SiN_x 박막 위에 형성된 크랙들은 공정중에 스크린인쇄된 PZT 영역으로 전파될 가능성이 커지게 된다. 그러므로, 졸-침투 공정후에 불필요한 졸-겔막은 소자의 특성 향상을 위해서 반드시 제거되어야 한다. 보통 이것을 위해 에칭공정이 활용되지만, PZT 재료는 에칭 공정에 의해서 특성이 감소하기 때문에,^{17,18)} 압전 소자의 응용을 위해서는 PZT 후막의 치밀화뿐만 아니라 마이크로미터 크기의 후막 패턴닝(patterning) 기술이 필수적이다.

본 논문에서는 위에서 설명한 기술적 문제를 극복하기

위해 감광성 PZT 졸을 기공성의 스크린인쇄된 PZT 후막에 침투하여 치밀화 및 선택적 영역에만 에칭 공정 없이 패턴닝을 하고자 하였다. 기존의 보고된 졸-침투 공정과 같이 합성된 감광성 PZT 졸을 스크린인쇄된 후막에 침투된 후 UV에 의해 가교 결합된 PZT 졸-겔 막이 소결할 때 입자성장에 도움이 되는 소결 구동력(driving force)으로 작용하여 치밀화 현상이 일어나며, 또한 용매에 의한 현상공정에 의해서 UV에 조사되지 않은 영역은 깨끗하게 제거됨으로써 원하는 PZT 영역만 남게 되는 것이다. 이러한 목적을 위해서 감광성 PZT 졸을 이용한 침투공정 조건들의 최적화가 필요하기 때문에, 우리는 PZT 졸의 패턴닝 특성뿐만 아니라 합성된 PZT 졸 농도 및 UV 조사시간에 따른 PZT 후막의 강유전 특성을 관찰하여 공정조건을 최적화 하였다.

2. 실험방법

균일한 두께 및 분말구조의 스크린인쇄된 PZT 후막을 증착하기 위해서, 저온 소결용 0.3Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.7Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O₃ (PZN-PZT) 분말을 제조한 뒤 이것을 유기 용제 (organic vehicle)와 혼합한 뒤 48 시간동안 볼-밀링(ball-milling)하여 잘 분산된 PZT 페이스트 (paste)를 제조하였다. 그리고 스크린인쇄된 후막은 Pt (500 nm)/TiO₂ (30 nm)/SiN_x (1.3 μm) /Si 기판 위에 미리 제조된 페이스트로 증착 되었다. 페이스트에 포함된 유기 용제는 650 °C에서 휘발되었다. 감광성 PZT 졸 합성은 용매로 에탄올(ethanol)을 이용하고 착화제인 DEA (diethanolamine)를 첨가하였다. Zr/Ti의 비는 압전 특성이 가장 우수하게 나타나는 MPB (Morphotropic Phase Boundary) 영역인 52/48로 고정하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 titanium isopropoxide (TIP)와 zirconium n-butoxide (ZNB)를 혼합하여 30 분간 교반 후 착화제인 DEA를 첨가시켜 다시 1시간 동

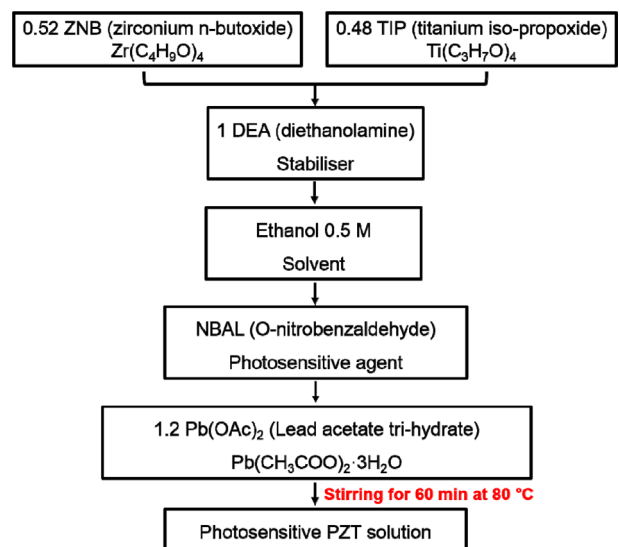


Fig. 1. Schematic flow chart for a procedure of synthesis of photosensitive PZT sol.

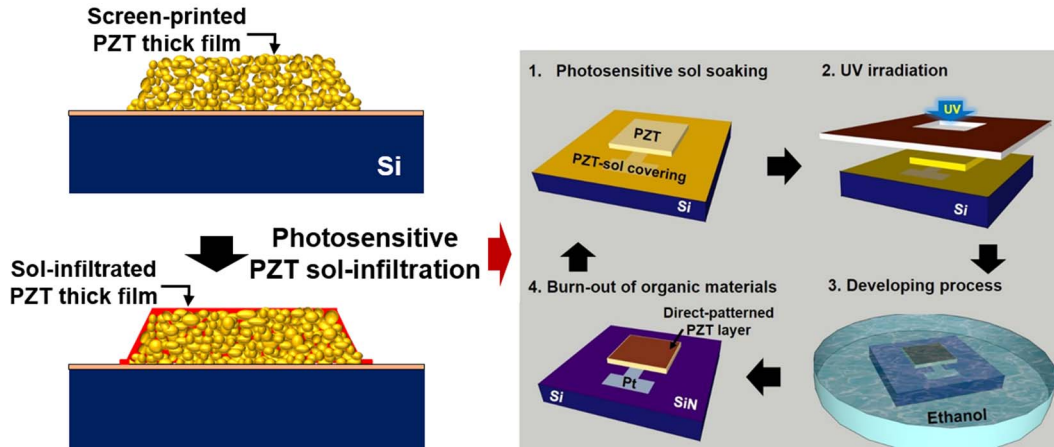


Fig. 2. Schematic illustration of densification using photosensitive sol-infiltration process including procedure of direct-patterning process.

안 교반시킴으로 Zr과 Ti를 충분히 혼합 및 착화반응 시켰다. 그리고 용매인 에탄올을 첨가하여 가수분해 반응을 유도한 후 310~400 nm UV 파장대에 높은 감광성 특성을 보이는 광가교제인 NBAL (ortho-nitrobenzaldehyde)을 첨가하였다. 그리고 온도를 80 °C로 올려 Pb acetate tri-hydrate를 첨가하고 30분 정도 충분히 교반 시킨 후 온도를 상온으로 내리고 다시 24시간 동안 교반 시킨 후 투명 용기에 냉장 보관하였다. 감광성 PZT 졸은 농도에 따른 후막의 특성을 관찰하기 위해서 0.2, 0.35, 0.5, 0.65 M의 농도로 제조되었다.

스크린인쇄된 PZT후막위에 감광성 PZT 줄-침투 공정은 그림 2(오른쪽)과 같이 순서로 시행되었으며, 후막의 치밀도를 증가시키기 위해 반복적으로 2, 4, 6회 실시하였다. 먼저, 스크린인쇄된 PZT 후막은 하부 전극(Pt)이 패턴된 실리콘 기판 위에 정교하게 증착 되었다. 이렇게 증착된 후막위에 감광성 졸을 전체 기판 위에 주입하고 정해진 시간동안 기다리게 된다. 그 이후 3000 rpm의 속도로 spin-out 하여 잔류 졸을 제거하였다. 감광성 졸 용매의 휘발을 위해 80 °C에서 7분동안 실시하였으며, 선택적 영역의 가교결합을 하기 위해 포토크롬마스크를 이용하여 UV를 조사하였다. 조사된 UV세기는 60 mw/cm²이며 조사시간은 후막의 특성을 관찰하기 위하여 1분부터 20분까지 다르게 하여 실시하였다. UV 조사 후 패턴이 아닌 영역의 잔류 PZT 막을 제거하기 위해 용매인 에탄올로 현상공정(developing)을 실시하였다. 현상된 후막을 430 °C 가열플레이트(hot plate)에 올려 놓고 잔류 유기 물질들을 제거하였다. 이렇게 시행한 침투 공정은 치밀화를 위해 반복적으로 수행하였다. 줄-침투 공정이 끝난 후에는 PZT 후막 입자들의 연결 강도(link strength)를 증가시켜서 크랙을 최소화하고자 800 °C에서 소결 과정을 2회의 줄-침투 공정마다 실시하였다. 마지막으로, 줄-침투 공정이 완료된 후막 위에 스퍼터링 장비를 이용하여 상부 전극(Pt/Ti)을 300 nm 두께로 증착 하였다.

직접-패턴된 박막의 패턴링 특성을 확인하기 위해 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 마스크를 변화시켜가

며 직접-패턴 공정을 실시하여 마스크의 변화에 따른 패턴된 모양의 변화를 하였다. 후막의 미세구조 변화 및 두께 변화 등을 살펴보기 위하여 전계 방사 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy, FESEM)를 이용하여 표면과 단면을 관찰하였다. 후막의 전계에 따른 분극화 측정은 RT66A standard ferroelectric test system (TF ANALYZER 2000 system, aixACCT Systems GmbH, Germany)을 이용하여 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 감광성 PZT 줄-침투 공정을 위한 가능성을 확인하기 위해, PZT 박막을 1회 코팅한 후 negative type의 크롬마스크를 이용하여 UV의 노광에 의해 형성된 광학 현미경 사진이다. 현상을 위해 용매로 사용한 에탄올에 15초간 담그고 N₂ blowing을 하였다. 사진에서 볼 수

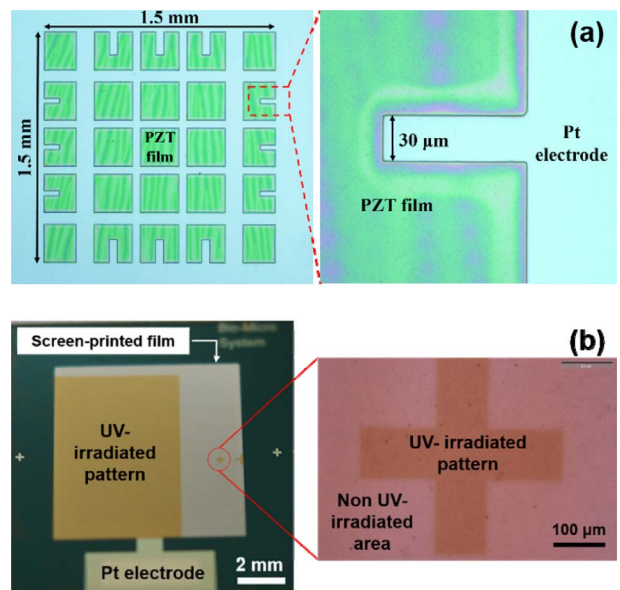


Fig. 3. Microscopic images of a direct-patterned PZT films: (a) PZT thin film on Pt electrode and (b) UV-irradiated pattern on screen-printed thick film.

있듯이 평가교체의 광반응에 의해 UV에 노출 되지 않은 부분이 깨끗하게 제거되었음을 확인할 수 있다. 그림에서 초록색 부분은 PZT 박막에 해당하는 부분이며 나머지 하늘색 부분은 Pt 전극기관에 해당한다. 그림으로부터 NBAL과 UV 조사에 의해 광반응이 이루어져 에탄올을 이용한 washing-out 공정만으로 직접-패턴의 형성이 가능함과 선명한 패턴 형상으로부터 본 직접-패턴 PZT 박막 특성이 감광성 PZT 후막 졸-침투 공정에 가능함을 알 수 있다. 일반적으로 강산은 강염기와 약산은 약염기와 우선적으로 결합하게 되어 metal alkoxide에서 강산의 성질을 갖는 titanium ion과 zirconium ion은 NBAL에서 강염기의 성질을 갖는 acetaldehyde group과 결합하게 된다. 이러한 결합 상태를 가지고 있는 졸을 이용하여 감광성 박막으로 만든 후 UV를 조사하면 첨가되어진 평가교체에 의해 자유 라디칼이 생성되고 이들은 성장하기 시작하여 거대한 중합체를 형성한다. 이러한 중합 과정 중에 고분자의 말단은 항상 반응성을 갖고 있어 계속해서 가교 결합을 형성해 나가게 되고 이러한 M-O-M (metal-oxide-metal) 결합으로 인해 용매에 대한 용해도가 떨어지기 시작하면서 가교 반응이 완성되면 더 이상 용매에 녹지 않게 된다. 그래서, UV노광을 받은 부분은 평가교 반응에 의한 가교 결합이 생성되고, UV노광을 받지 않은 부분은 원래의 겔 상태를 유지해서 용매에 대한 용해도의 차이가 생기게 되는 것이다. 이러한 특성으로 인해 단지 마스크와 UV 조사만을 이용하여 겔 상태의 박막을 원하는 형태로 패터닝한 후 용매에 현상화 시키는 것만으로 식각할 수 있는 직접-패턴이 가능해지는 것이다. UV 감광성 졸을 사용하여 직접-패턴 방식으로 형성되는 PZT 박막은 공정의 용이함 뿐 아니라 일반적인 졸-겔 공정에 의해서 제작된 PZT 박막과 유사한 높은 품질의 강유전 특성 또한 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{19,20)}

그림 3(b)는 스크린인쇄된 후막위에 감광성 PZT 졸-침투 후 직접-패턴 공정한 광학 현미경 사진이다. 흰 영역으로 나타나는 스크린인쇄된 후막에 의도적으로 UV를 조사한 결과 선명하게 가교결합된 광학 현미경 이미지를

얻을 수 있었다. 이 결과로부터 박막의 사전 패터닝 결과가 실제 후막구조에서도 깨끗하게 현상이 됨을 확인할 수 있었다. 또한 기존의 포토리소그래피 기술을 사용하기 때문에, 스크린인쇄된 후막위에 패턴 오차없이 웨이퍼 레벨의 압전 소자 제작이 가능함을 확인할 수 있다. 일반적으로, 그림 2에서 나타난 졸-침투 공정처럼 후막 내 기공으로 침투된 PZT졸의 농도(혹은 점도)는 PZT 후막의 치밀화 공정에 있어서 매우 중요한 변수이므로 기공성의 후막구조에서는 모세관압력(capillary force)에 의해서 PZT 졸이 침투되는 구동력을 가지고 있기 때문에, 합성된 PZT졸의 점도 및 PZT 입자에 대한 표면 장력과 같은 변수들을 고려해야 한다. 기공성 구조에 침투된 PZT 원료물질(precursors)의 양이 적게 되면, 치밀화 속도가 느리기 때문에 고밀도 후막을 위해서 많은 횟수의 침투공정이 필요하게 된다. 침투공정 횟수가 많아지게 되면 반복된 열처리 공정 때문에 소자의 잔류응력이 증가하여 특성 감소의 원인이 될 수 있다. 반대로, 침투된 원료물질의 양이 많게 되면, 열처리 공정에서 용매 휘발 공정 후 강한 수축에 의한 심한 크랙현상이 발생할 수 있다. 따라서 감광성 졸-침투 공정에 의해 스크린인쇄된 후막의 치밀화를 위해서는 PZT 졸의 농도 선택이 중요하다. 감광성 PZT 원료물질의 효과적인 농도 선택을 위하여, 스크린인쇄된 PZT 후막에 농도(0.2, 0.35, 0.5, 0.65 M)가 다른 감광성 PZT 졸을 침투시켜 강유전 특성을 관찰하였다. 졸-침투 공정 회수는 2, 4, 6회로 달리하여 그 경향성을 확인하였다. 그림 4(a)는 감광성 PZT 졸-침투 횟수에 따른 잔류분극 값을 보여준다. 졸이 침투되지 않은 오직 스크린인쇄된 PZT 후막의 잔류분극 값은 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이하에서 표시하지 않았다. 모든 침투공정에서 졸-침투 횟수가 증가할수록 잔류분극 값이 증가하였으며, 특히 0.35 M 농도에서 가장 큰 잔류분극 값을 나타내었다. 기존의 감광성 PZT 졸에 의한 직접-패턴 연구는 조사된 UV에 의해서 가교결합이 완벽하게 되어 정교한 패턴과 일정한 두께를 보여주지만, 기공성 및 입자 구조로 구성된 후막에서는 조사된 UV의 산란효과에 의해서 완벽하게 UV light

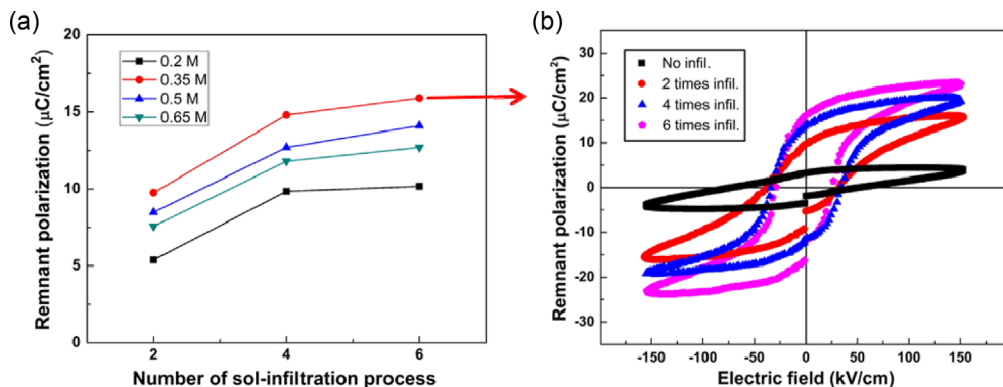


Fig. 4. Ferroelectric behaviors of direct-patterned PZT thick films: (a) measurement of remnant polarization of sol-infiltrated thick films prepared with different PZT sol concentration and (b) P-E loops of PZT sol-infiltrated thick films prepared with different number of sol-infiltration process and 0.35 M of photosensitive PZT sol.

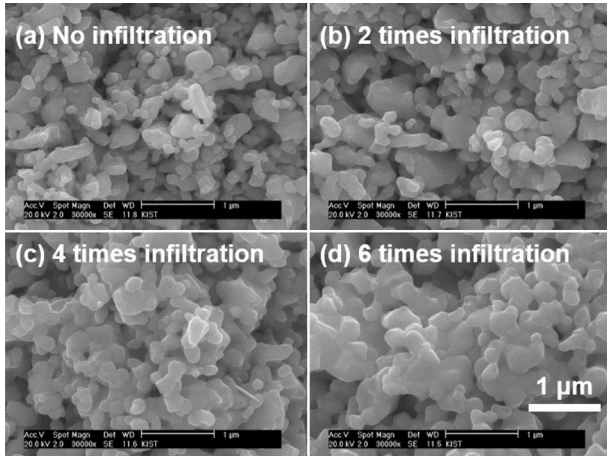


Fig. 5. Micrographic images of PZT sol-infiltrated thick films prepared with different number of sol-infiltration process: (a) no infiltration, (b) 2 times, (c) 4 times and (d) 6 times.

가 침투된 감광성 PZT 원료물질에 전달되지 못하기 때문에, 현상공정에서 에탄올에 씻겨져 나오게 되는 것이다. 그래서 감광성 PZT 졸 농도에 따라서, UV 조사 후에 남게 되는 감광성 PZT 원료물질이 달라지게 되는 것이다. 본 연구에서는 0.35 M의 농도가 치밀화 및 크랙을 방지하기 위한 조건으로 가장 적합한 농도로 선택되었다. 그림 4(b)는 최적화된 0.35 M의 PZT 졸을 이용하여 졸-침투 공정된 후막의 이력곡선을 보여주는 것이다. 잔류분극(P_r)값과 항전계(E_c)값은 침투 횟수가 증가할수록 증가 되었으며, 4회 이후에는 특성이 임계값에 도달하였음을 알 수 있다. 이 결과로부터, 잔류응력의 발생을 고려할 때 4회의 졸-침투 공정이 압전 소자 제작을 위한 최적의 공정 조건임을 알 수 있다.

감광성 졸의 농도에 따른 졸-침투된 후막의 강유전 특성뿐만 아니라 미세구조의 특성도 관찰하였다. 최적화된 0.35 M의 감광성 졸을 스크린인쇄된 후막에 침투하여 후막의 단면을 그림 5와 같이 SEM을 이용하여 측정하였다. 졸이 침투되지 않은 스크린인쇄된 후막의 미세구조 (그림 5(a))는 작은 크기의 PZT 입자들과 낮은 입자간 연결도를 나타내고 있어, 5 μC/cm² 이하로 측정된 작은 잔류분극값과 일치하는 미세구조적 특성을 보여주고 있다. 그리고 졸-침투 횟수가 증가할수록 PZT 후막의 입자들이 성장되어 치밀화 정도가 증가됨을 볼 수 있는데 이는 그림 4(a)에 제시한 침투 횟수에 따른 잔류분극의 값의 변화와도 일치하는 결과임을 알 수 있다. 이 결과로부터, 우리는 용매의 현상공정 후에 잔존하는 감광성 PZT 원료물질이 낮은 소결온도(800 °C)에도 불구하고 우수한 미세 직접-패턴이 가능하고 후막의 치밀화 및 입자성장을 위한 구동력으로 작용하였음을 알 수 있었다.

효과적인 졸-침투 공정 조건을 제시하기 위해서, 우리는 UV 조사시간에 따른 졸-침투된 후막의 강유전 특성을 그림 6과 같이 관찰되었으며, 졸-침투 공정은 4회 실시하였다. 위에서 설명한대로, 기공성의 구조에 침투된

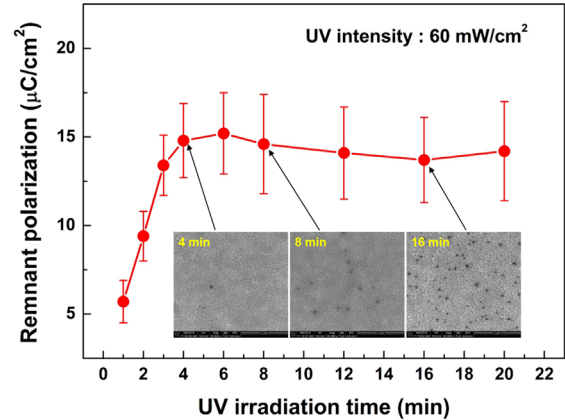


Fig. 6. Measurement of remnant polarization of PZT thick film and SEM images of sol-infiltrated thick film surface prepared with different irradiated UV time.

감광성 PZT 원료물질의 효과적인 광가교 반응을 관찰하기 위해서 조사된 UV 에너지량은 60 mW/cm²의 세기를 가지고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 4분 이상의 UV를 조사한 시편의 잔류분극 값은 더 이상 증가되지 않았다. 그러나 4분 이하로 UV를 조사하게 되면 PZT 후막의 잔류분극 값이 최대치에 미치지 못함을 알 수 있는데 이는 UV에 의한 광가교 결합을 위한 에너지가 부족하여 용매의 현상 공정단계에서 졸-침투된 PZT 졸이 용해되고 따라서 PZT 후막에 잔존하는 광 감응된 PZT가 감소되어 낮은 치밀화가 이루어졌기 때문이다. 4분 이후에는 크기가 작지만 잔류분극 값이 감소되는 것을 확인할 수 있는데 이는 그림 6에 삽도(inset)로 제시한 바와 같이 4분 이후에는 표면에 큰 기공 없이 PZT 입자들이 성장하여 밀도가 높게 표면을 구성한 반면, 8분 이상 UV를 조사하게 되면 과도한 에너지에 의해서 미세한 기공들이 생성되고 이렇게 생긴 결합들이 PZT 후막의 특성감소 원인으로 기여하기 때문이다.

감광성 졸-침투 공정에 따라 형성된 PZT 후막의 직접-패턴은 용매를 사용하여 UV가 조사되지 않은 영역의 광 감응성 PZT 졸을 완전히 제거하는 현상공정을 통해서 얻어지게 된다. 본 실험 조건에서는 약 10초의 현상 시간 이후 UV가 조사되지 않은 영역의 광감응성 PZT 졸이 완전하게 제거되어짐을 확인할 수 있었으며 이러한 용매 현상 공정시간에 따른 졸-침투된 후막의 이력곡선을 측정하여 그림 7에 제시하였다. 측정된 모든 시편은 용매 현상 시간(0, 5, 15, 30, 60초) 이외에는 모든 공정조건이 동일하였는데 현상 시간이 증가할수록 잔류 분극(P_r)값은 감소됨을 알 수 있다. 현상을 하지 않은 시편(현상시간 0초)의 경우 잔류분극(22.13 μC/cm²) 값이 최대 값을 나타냄을 알 수 있는데 이것은 후막내부로 침투된 감광성 PZT 졸이 UV 감광에 의해 PZT 산화물이 생성되고 현상 과정 중 용해되는 미반응 원료물질이나 생성 산화물이 전혀 없기 때문이다. 비록 5초의 짧은 현상시간에도 불구하고 잔류 분극(15.43 μC/cm²) 값은 현상 공정을 하지 않은 경우

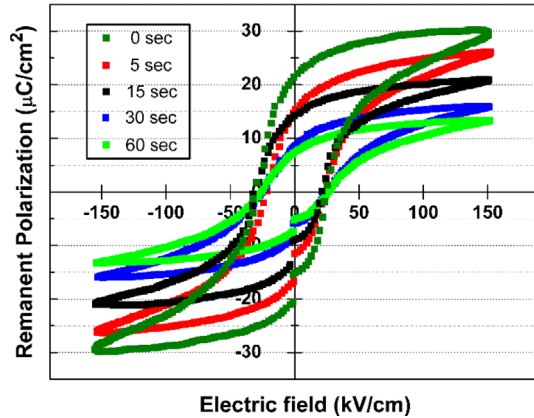


Fig. 7. P-E loops of sol-infiltrated PZT thick films prepared with different solvent developing time.

보다 30% 정도 감소하였는데 이로부터 현상 과정중 미반응 원료물질이나 생성 산화물이 용해되어 제거됨을 알 수 있다. 또한 현상 시간이 증가할수록 이력곡선의 잔류분극 값이 감소하는 것으로 보아 광감응을 통하여 생성되는 PZT 원료물질은 용매에 의한 현상공정에서 안정한 상태로 존재하는 것이 아니라 부분적으로 용해가 이루어짐을 알 수 있고, 따라서 UV가 조사되지 않은 영역의 완전한 제거를 위한 용해시간과 용해 후 잔류분극 값의 감소가 최소가 되는 시간의 고려로 부터 최적의 용매 현상 시간을 고려할 수 있으며 본 실험조건에서는 15초의 현상 시간을 통하여 최적의 미세 직접-패턴을 갖는 줄-침투에 의한 PZT 후막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서 선택적으로 조사된 UV와 감광성 줄-침투 공정을 이용하여 직접-패턴된 PZT 후막을 제작하였다. 직접-패턴을 위해서 감광성 가교제인 NBAL이 혼합된 에탄올 기반의 감광성 PZT 졸을 제조하고 스크린인쇄된 PZT 후막에 감광성 PZT 졸을 침투시켜 저온 소결 온도인 800 °C에서 치밀화를 수행하였다. UV에 의해 가교된 PZT 원료물질은 소결 공정에서 입자의 성장 및 입자간 연결도를 증가시키기 위한 구동력으로 작용하였으며, 또한 용매 현상 공정에 의해서 성공적으로 패턴닝 되었다. 침투된 감광성 PZT 졸의 농도, 조사된 UV의 시간 및 용매 현상 시간 등은 0.35 M의 PZT 농도, 4분의 UV 조사 시간과 15초의 현상시간으로 최적화 되었으며 줄-침투된 PZT 후막은 800 °C 소결 온도에서 입자들의 성장에 의해 치밀화 정도가 증가되었다. 또한 PZT 후막의 전기적 특성(잔류분극 및 항복 전압)도 향상되었다. 최적화된 조건의 줄-침투된 후막의 잔류 분극값은 스크린인쇄된 후막의 결과보다 약 4배 정도 증가되었다. 실리콘 기판에 치밀화 및 직접-패턴된 PZT 후막공정의 성공적 확립을 통하여 웨이퍼레벨의 압전 센서 및 액츄에이터 응용에 가능함을 알 수 있다.

References

1. J. H. Park, T. Y. Kwon, D. S. Yoon, H. Kim and T. S. Kim, "Fabrication of microcantilever sensors actuated by piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thick films and determination of their electromechanical characteristics", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 2021 (2005).
2. G. Lim, S. Joe, S. Kim and W.-T. Park, "Cantilever Structural Analysis for Optimal Piezoelectric Power Harvesting", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(4), 31 (2013).
3. T. Zawada, K. Hansen, R. Lou-Moeller, E. Ringgaard, T. Pedersen and E. V. Thomsen, "High-performance piezoelectric thick film based energy harvesting micro-generators for MEMS", *Procedia. Engineering*, 5, 1164 (2010).
4. Z. Wang, W. Zhu, H. Zhu, J. Miao, C. Chao, C. Zhao and O. Tan, "Fabrication and Characterization of Piezoelectric Micromachined Ultrasonic Transducers with Thick Composite PZT Films", *IEEE transact. Ultraso. Ferroele. Freq. Contr.*, 52, 2289 (2005).
5. T. Y. Kwon, K. Eom, J. H. Park, D. S. Yoon, H. L. Lee and T. S. Kim, "In situ real-time monitoring of biomolecular interactions based on resonating microcantilevers immersed in a viscous fluid", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 223903 (2007).
6. R. Xu, A. Lei, C. Dahl-Petersen, K. Hansen, M. Guizzetti, K. Birkelund and E. V. Thomsen, O. Hansen, "Screen printed PZT/PZT thick film bimorph MEMS cantilever device for vibration energy harvesting", *Sens. Actuators A: Physical*, 188, 383 (2012).
7. E. E. Aktakka, R. L. Peterson and K. Najafi "High Stroke and High Deflection Bulk-PZT Diaphragm and Cantilever Micro Actuators and Effect of Pre-Stress on Device Performance", *J. Microelectromech. Syst.*, 23, 438 (2014).
8. X.-H. Xu and J.-R. Chu, "Preparation of a high-quality PZT thick film with performance comparable to those of bulk materials for applications in MEMS", *J. Micromech. Microeng.*, 18, 065001 (2008).
9. A. Sachdeva and R. P. Tandon, "Effect of sol composition on dielectric and ferroelectric properties of PZT composite films", *Ceram. Interna.*, 38(2), 1331 (2012).
10. J. H. Park, H. Kim, D. S. Yoon, Y. K. Yoo, J. Lee and T. S. Kim, "Effects of the material properties on piezoelectric PZT thick film micro cantilevers as sensors and self actuators", *J. Electroceram.*, 25, 1 (2009).
11. W.-J. Han, B.-Y. Yoo and H.-H. Park, "A study on the agglomeration of BaTiO_3 nanoparticles with differential synthesis route", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(2), 33 (2015).
12. T. Y. Kwon, J. H. Park, Y. B. Kim, D. S. Yoon and T. S. Kim, "Preparation of piezoelectric $0.1\text{Pb}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ - $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ solid solution and thick films for low temperature firing on a Si-substrate", *J. Cryst. Growth.*, 295, 172 (2006).
13. S.-M. Lee, S.-H. Lee, C.-B. Yoon, H.-E. Kim and K.-W. Lee, "Low-temperature sintering of MnO_2 -doped PZT-PZN Piezoelectric ceramics" *J. Electroceramics*, 18, 311 (2007).
14. C. Lucaty, F. Menily and R. V. D. Muhll, "Thick-film densification for pyroelectric sensors", *Meas. Sci. Technol.*, 8, 38 (1997).
15. J. Pérez, N. P. Vyshatko, P. M. Vilarinho and A. L. Kholkin, "Electrical properties of lead zirconate titanate thick films prepared by hybrid sol-gel method with multiple infiltration

- steps”, *Mater. Chem. Phys.*, 101, 280 (2007).
16. T. Kobayashi, M. Ichiki, R. Kondou, K. Nakamura and R. Maeda, “Degradation in the ferroelectric and piezoelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films derived from a MEMS microfabrication process”, *J. Micromech. Microeng.*, 17, 1238 (2007).
 17. K. Zheng, J. Lu and J. Chu, “A Novel Wet Etching Process of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films for Applications in Microelectromechanical System”, *Japa. J. Appl. Phys.*, 43, 3934 (2004).
 18. S. Ezhilvalavan and V. D. Samper, “Ferroelectric properties of wet-chemical patterned PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ films”, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 072901 (2005).
 19. S.-W. Bae, H.-H. Park and T. S. Kim, “Ferroelectric properties of direct-patterned half-micron thick PZT film”, *Sens. Actuators A: Physical*, 125, 548 (2006).
 20. J.-S. Hwang, W. S. Kim, H.-H. Park and T. S. Kim, “The effect of intermediate anneal on the ferroelectric properties of direct-patternable PZT films”, *Sens. Actuators A: Physical*, 117, 137 (2005).